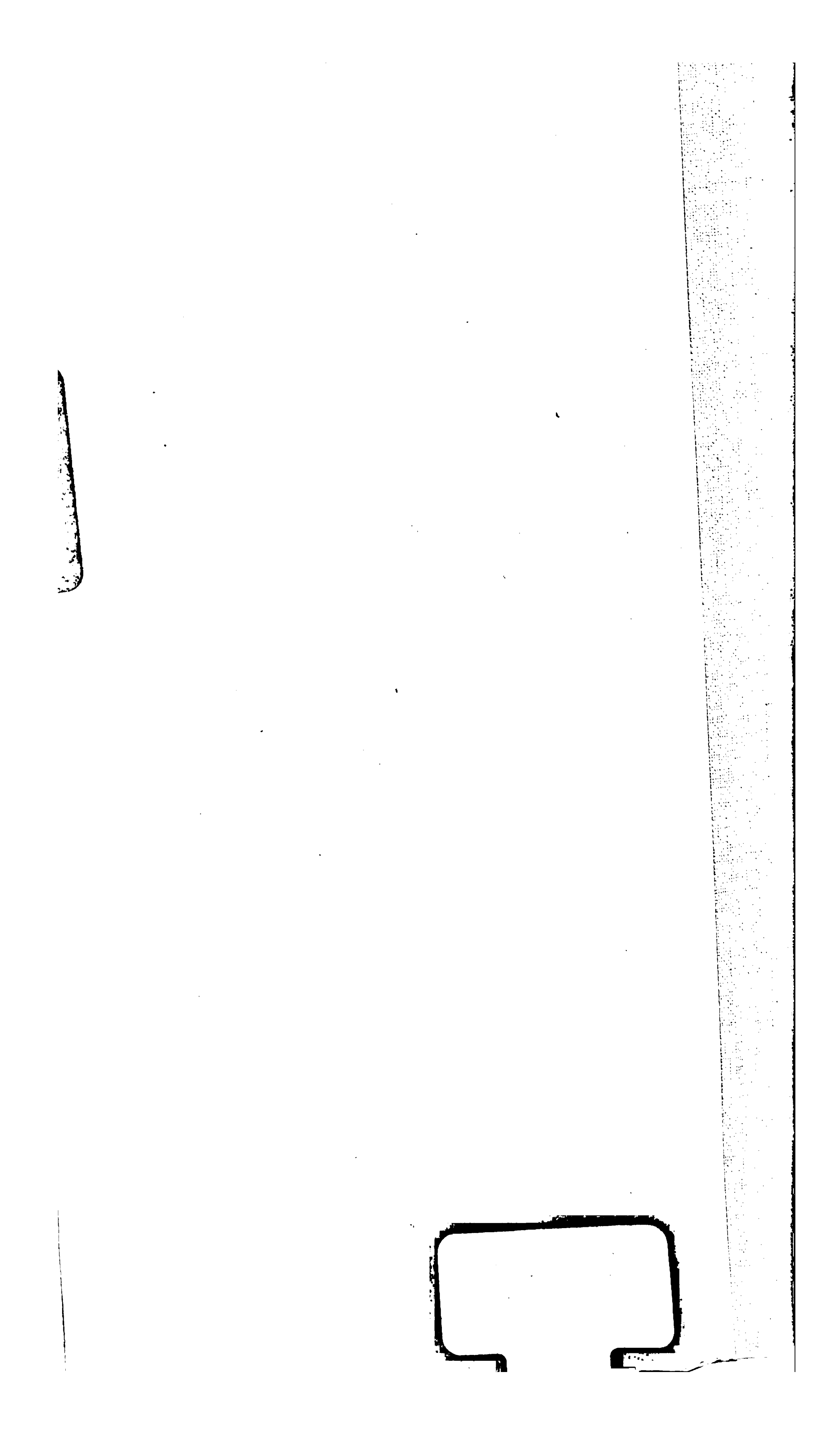
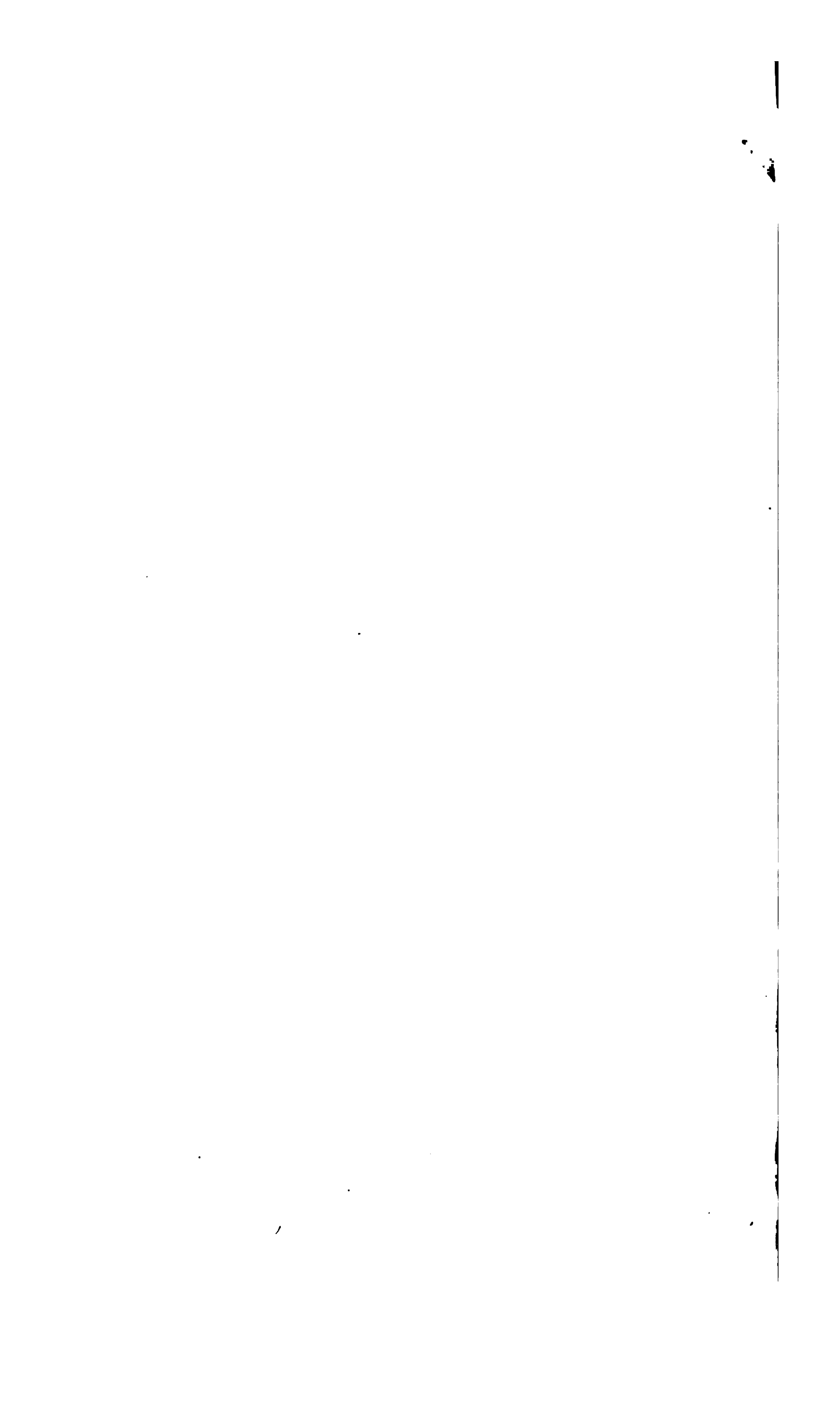

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06911352 4



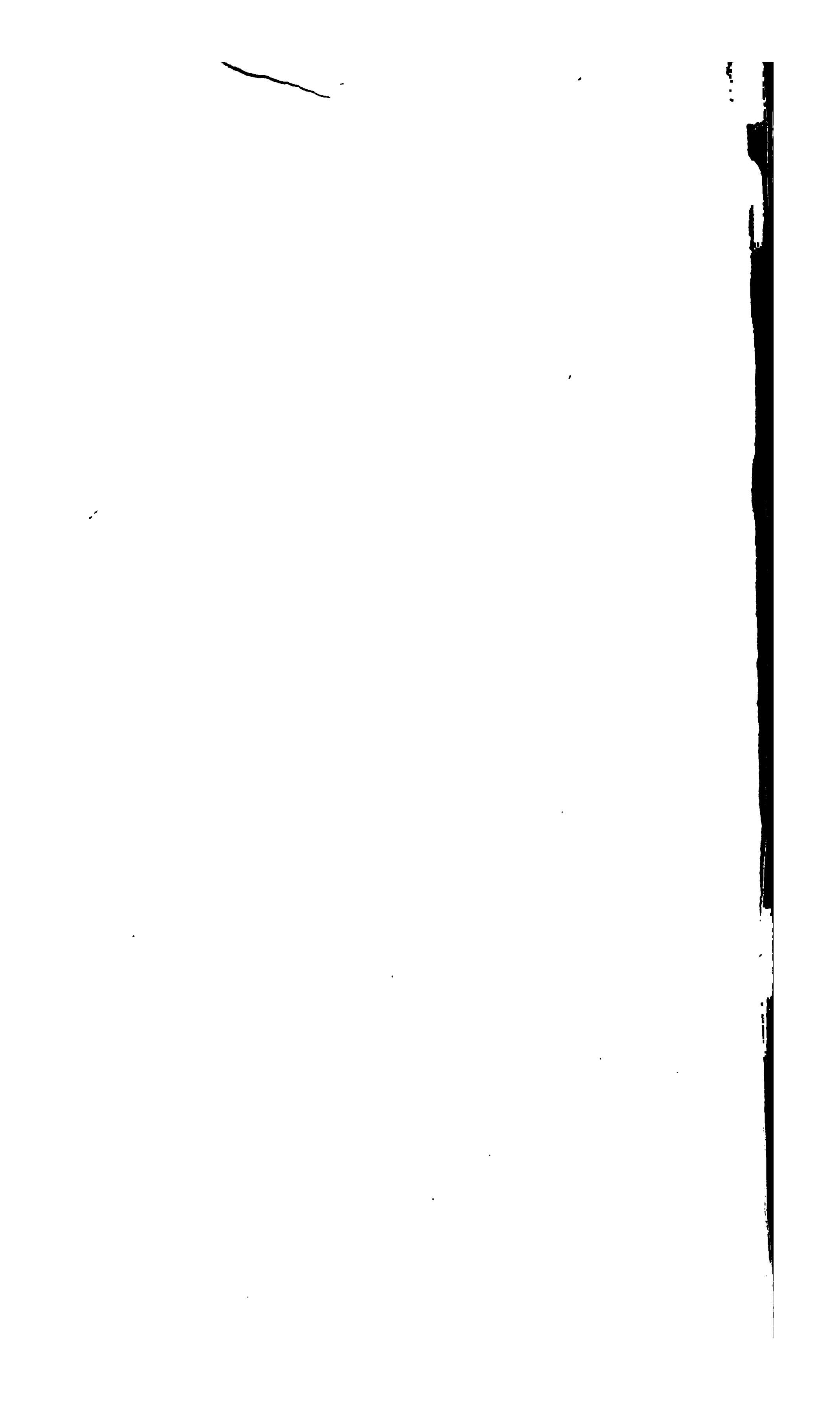




HISTORISCH-KRITISCHE

BESCHOUWING DER

GLUCOSIDEN.



HISTORISCH-KRITISCHE

BESCHOUWING DER

LUCOSIDEN.

DOOR

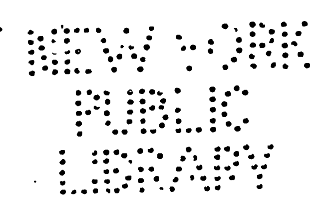
D. DE LOOS,

MATH. MAG. PHIL. NAT. DOCTOR,

APOTHEKER

TE

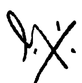
ROTTERDAM.



TE ROTTERDAM, BIJ

P. C. NEURDENBURG.

1858.



AAN MIJNEN VADER.

De keuze van het hier behandelde onderwerp als academisch proefschrift, ten einde den graad van Doctor in de Wis- en Natuurkunde te verkrijgen, heeft haren oorsprong te danken aan eene prijsvraag, op den 9^{den} Februarij 1857 uitgeschreven door de Faculteit der Wis- en Natuurkunde aan de Leidsche Hoogeschool, welke dus luidde: „*Critica instituatur disquisitio de corporibus, quae glucoside vocantur.*"

Niettegenstaande de uitgebreidheid der vraag en de eigenaardige moeijelijkheden aan dit onderwerp verbonden, zoo waagde ik het nogtans eene proeve van beantwoording in te zenden, welke door de Faculteit der bekrooning werd waardig gekeurd.

Sommige ligchamen zijn hier minder uitvoerig beschouwd dan in mijne oorspronkelijke verhandeling; dit is echter alleen het geval met enkele splitsingsproducten en niet met de glucosiden. Aan de andere zijde is het oorspronkelijke met veel vermeerderd, daar ik het noodig rekende nu ook die stoffen te behandelen, welke of sedert het inzenden van mijn antwoord ontdekt zijn en tot de glucosiden behooren, of reeds

sedert langeren of korteren tijd bekend waren, doch waarvan sedert de inzending bewezen is, dat zij onder deze klasse van ligchamen moeten gerangschikt worden.

Het zal niemand bevreemden, dat ik bij de beschouwing van zóó vele ligchamen, mij hoofdzakelijk tot eene theoretische kritiek heb bepaald, zoo dat ik slechts bij enkele stoffen eenige eigene waarnemingen heb gevoegd.

Bij de meeste glucosiden was het noodig om ook de splitsingsproducten, welke zij behalve suiker leveren, te behandelen, daar de beoordeeling der opgegevene formules in de meeste gevallen de kennis der splitsingsproducten vordert.

Zoo veel in mijn vermogen was, heb ik getracht de oorspronkelijke bronnen te raadplegen, welke overal aan den voet der bladzijden zijn vermeld.

De ontledingen, welke in de oorspronkelijke stukken volgens het oude aequivalentgewigt der koolstof zijn berekend, heb ik tot het nieuwe aequivalentgewigt herleid, ten einde de verschillende ontledingen met elkaar te kunnen vergelijken.

INHOUD.

VERBETERINGEN.

Bl. 17	regel 2 v. b.	staat *brei*,	lees *brij*.
» 30	» 2 v. o.	» H_{14},	» H_{16}.
» 64	» 13 v. b.	» C_{12},	» 3 C_{12}.
» 64	» 12 v. o.	» *lei*,	» *leiden*.
» 93	» 14 v. b.	» C_{26},	» C_{20}.
» 112	» 6 v. o.	» 22,20,	» 24,20.
» 142	» 1 v. o.	» *elle*,	» *elles*.
» 147	» 20 v. b.	» *waarschijnlijkste*,	» *waarschijnlijke*.
» 160	» 6 v. b.	» *Is*,	» *Zijn*.

INLEIDING.

Door *Glucosiden* verstaat men ligchamen, welke onder den invloed van sommige stoffen, gesplitst worden in twee of meer stoffen, waarvan er eene altijd *suiker* is.

LAURENT (1) gaf daaraan den naam van *glucosamiden*, HLASIWETZ (2) dien van *glucosegeniden* en DELFFS (3) dien van *saccharogenen*, terwijl de laatste scheikundige den naam van *glucosiden* aan die stoffen toekende, welke met de suikersoorten een' zoetachtigen smaak en oplosbaarheid in water deelen, doch niet kunnen gisten, zoo als *quercit*, *sorbit*, enz. Deze laatste bepaling is echter niet juist meer, sedert de onderzoekingen van BERTHELOT bewezen hebben, dat ook vele dezer ligchamen onder gunstige omstandigheden kunnen gisten en alcohol voortbrengen.

De stoffen onder wier invloed de glucosiden kunnen gesplitst worden, zijn *minerale zuren*, voornamelijk *zwavelzuur* en *zoutzuur*, *emulsine*, soms *barytwater*, (zoo als de *thujine*), soms *bijtende potasch* en *soda*, (zoo als de *benzohelicine*, *helicoïdine*, *datiscine.)*

---

(1) Comptes rendus de l'Académie, XXV, 161.

(2) Journal für practische Chemie, LXV, 425.

(3) WILHELM DELFFS. Die reine Chemie in ihren Grundzügen dargestellt, II. Erlangen 1855.

Sommige glucosiden kunnen *alleen* door *zuren*, anderen *alleen* door *emulsine*, weder anderen door *zuren* en door *emulsine* gesplitst worden.

Verdund *salpeterzuur* bezit in sommige gevallen de eigenschap om dezelfde werking, als zwavelzuur en zoutzuur, uit te oefenen, doch de splitsingsproducten worden dan door het salpeterzuur geoxydeerd.

Zoo bijtende potasch of soda de eigenschap bezit om te splitsen, zoo levert de gevormde druivensuiker de gewone ontledingsproducten, die door de werking der genoemde stoffen op druivensuiker ontstaan.

ROCHLEDER (1) vestigde het eerst de aandacht op dit verschil, en naar deze eigenschappen heb ook ik de glucosiden gerangschikt, en wel op de volgende wijze:

1°. Glucosiden, welke zoowel door zuren, als door emulsine gesplitst worden, zoo als salicine, helicine, aesculine, enz.
2°. Glucosiden, welke alleen door emulsine gesplitst worden, zoo als amygdaline en arbutine (van dit laatste ligchaam is de mogelijkheid der splitsing met zuren nog niet bewezen).
3°. Glucosiden, welke alleen door zuren gesplitst worden, zoo als phloridzine, phillyrine en datiscine.
4°. Glucosiden, welke door zuren gesplitst worden, doch waarvan de mogelijkheid der splitsing met emulsine nog niet bewezen is, zoo als ononine, onospine, pinipikrine, enz.
5°. Glucosiden, waarvan het nog twijfelachtig is, dat zij werkelijk glucosiden zijn, zoo als galnotenlooizuur en chinovalooizuur.

Waar de overeenkomst der scheikundige eigenschappen, of het onmiskenbaar verband der stoffen zeer in het oogloopend was, heb ik mij echter niet aan deze rangschikking gehouden, zoo als bij de populine, welke alleen door zuren gesplitst kan worden, doch zeer naauw aan de salicine verwant is, zoo als bij de convolvuline, het con-

(1) Chemisch Centralblatt, 3 Febr. 1858.

volvulinezuur, jalappine, jalappinezuur en scammoninezuur enz. Wetenschappelijk is deze verdeeling niet te noemen, daar zij slechts op een enkel kenmerk van ondergeschikt belang berust, en wetenschappelijker zou de rangschikking zijn naar de overeenkomst der scheikundige eigenschappen in het algemeen; doch onze kennis, welke van vele glucosiden nog zeer gering is, laat tot heden niet toe zulk eene rangschikking te maken.

De splitsing met emulsine heeft het geschiktste plaats op eene temperatuur van 25° tot 35° C, die met zuren op eene temperatuur van 100° of 110°. Om te beproeven of een ligchaam door middel van zuren gesplitst kan worden, zoodanig dat een der producten suiker is, daarvoor kan de volgende wijze, door ROCHLEDER opgegeven, dienen. De stof wordt in eene kolf met zeer verdund zoutzuur overgoten en in een waterbad verwarmd, soms zoo het noodig is, in een bad van chlorcalcium. De lucht in de kolf wordt door koolzuur vervangen, de kolf met een LIEBIG's koelapparaat verbonden, om vlugtige producten af te koelen en te verzamelen. Na de ontleding laat men in koolzuurgas bekoelen en verzamelt het een of ander afgescheiden product op een filtrum. Men ontleedt de vloeistof met neutraal koolzuur loodoxyde, zoo lang er opbruising plaats heeft, verwarmt daarop de vloeistof met het chlorlood op een waterbad en voegt er zuiver loodwit (bereid uit basisch azijnzuur loodoxyde door koolzuurgas) bij. Door het loodzout ontstaat er een basisch azijnzuur loodzout en de vloeistof bevat zeer weinig chlorlood in oplossing. De massa wordt op een filtrum goed afgewasschen en het filtraat door phosphorzuur zilveroxyde (bereid uit phosphorzure soda en salpeterzuur zilveroxyde) ontleed. Men voegt er zoo lang zilverzout bij, tot het nederslag geelachtig gekleurd is, filtreert en wascht af. Daar de vloeistof nog een weinig zilverzout bevat, wordt er nog eene kleine hoeveelheid loodwit bijgevoegd en een korten tijd op een waterbad onder voortdurend omroeren verwarmd. Zoodra het bezinksel reekleurig begint te worden, laat

(1) Chemisch Centralblatt, 3 Febr. 1858.

men de vloeistof met het nederslag onder gestadig omroeren koud worden. (Zoowel het loodwit als het phosphorzuur zilveroxyde moeten versch nedergeslagen en in nog vochtigen staat gebruikt worden). Men filtreert, wascht af, leidt zwavelwaterstof in de vloeistof om een weinig loodoxyde te ontleden, filtreert, wascht af en dampt uit. Door voorzigtige uitdamping zal men kleurlooze suiker verkrijgen. Als men een glucosid ontleedt en de hoeveelheid suiker volgens de methode van FEHLING (zie helicine) bepaalt, dan is het altijd noodig, de hoeveelheid van het tweede product als contrôle te bepalen. Berekent men de hoeveelheid koolstof in de suiker en de hoeveelheid koolstof in het andere ligchaam en voegt men ze te zamen, dan ontbreekt somtijds iets van de koolstof der gebruikte zelfstandigheid. Dit verlies is meestal toe te schrijven aan de vorming van een vlug zuur, zoo als b. v. azijnzuur.

Alsdan wordt de vloeistof, welke gedurende het verwarmen der stof met zoutzuur gedestilleerd is, met baryt of koolzuren baryt geneutraliseerd en tot ontleding van dubbel koolzuren baryt in een waterbad verwarmd. — Door concentratie der vloeistof scheidt zich veel chlorbarium af en het nog aanwezige verwijdert men door koolzuur zilveroxyde. In de gefiltreerde vloeistof kan men dan de vlugtige bestanddeelen aanwijzen.

De suiker, die bij de splitsing der glucosiden gevormd wordt, is meestal druivensuiker in gekrystalliseerden toestand, zoo als bij salicine, helicine, aesculine, enz., somtijds in *niet* krystalliseerbaren toestand, zoo als bij de pinipikrine en rubian. Volgens KAWALIER levert de thujine bij de splitsing met zuren *niet* krystalliseerbare, bij die met barytwater *wel* krystalliseerbare suiker. Bij de meeste glucosiden is de hoedanigheid der suiker, welke wordt afgescheiden, nog niet onderzocht. Volgens RIGAUD zou de suiker, uit de quercitrine afgescheiden, in eigenschappen en zamenstelling zeer verschillen met gewone druivensuiker.

Het is vooral in de laatste jaren, dat het aantal glucosiden met velen is vermeerderd, dank zij de onvermoeide onderzoekingen van ROCHLEDER, HLASIWETZ,

KAWALIER en anderen. Ook PIRIA komt groote verdienste toe voor de schoone reeks van onderzoekingen van de salicine, helicine, helicoïdine, populine en de daarvan afgeleide producten. In 1837 is de rij dezer belangrijke ligchamen geopend door LIEBIG en WÖHLER, welke het eerst van de amygdaline de eigenschap ontdekten, om met emulsine, behalve blaauwzuur en bittere amandelolie, suiker te leveren.

De sedert 1852 aangenomene meening, dat ook het galnotenzuur tot de glucosiden behoort, is in den laatsten tijd aan het wankelen gebragt door de onderzoekingen van KNOP en KAWALIER.

SALICINE.

In 1830 werd door de Fransche Akademie aan GAY-LUSSAC en MAGENDIE (1) opgedragen om eene door LEROUX ingezondene verhandeling, betreffende de chemische zamenstelling van den bast des *wilgenbooms*, te onderzoeken. LEROUX, wetende, dat de wilgenboom dikwijls met goed gevolg als koortswerend middel was gebruikt, trachtte te ontdekken, of de bast ook stoffen bevatte, die overeenkomst aanboden met de chinine en cinchonine, en weldra stelden zijne analyses hem in staat om twee stoffen, uit den bast van *Salix helix* getrokken, aan de Academie te leveren, de eene onder den naam van *salicine*, volgens zijne meening eene alcalische plantenbasis, de andere onder den naam van *sulphate de salicine*, welke beide koortswerende eigenschappen zouden bezitten.

GAY-LUSSAC en MAGENDIE maakten daarop bekend, dat de eerstgenoemde stof, de salicine, niet alcalisch reageert, hetgeen door LEROUX ook erkend werd; dat zij zuren niet verzadigt, en in plaats van er zich mede te

(1) Annales de Chimie et de Physique, XLIII, 440.

verbinden, ontleed wordt, zoodat zij de eigenschappen om te krystalliseren verliest; dat zij geene stikstof bevat en dus niet tot de planten-alcaliën kan gerekend worden. Wat de zwavelzure salicine betreft zoo zag LEROUX later zelf in, dat deze verbinding niet bestaat.

Volgens LEROUX, doet zij zich voor als witte krystallen, is zeer oplosbaar in water en alcohol, onoplosbaar in aether, bezit eenen intensief bitteren smaak en wordt op de volgende wijze verkregen:

Men kookt 3 ponden van den gedroogden en tot poeder gebragten bast van Salix helix met 15 ponden water, dat 4 oncen potasch bevat, voegt bij het koude aftreksel 2 ponden basisch azijnzuur loodoxyde, laat stilstaan, filtreert, behandelt het filtraat met zwavelzuur en ontleedt het in de oplossing nog aanwezige loodzout door zwavelwaterstof; men filtreert, verzadigt het vrije azijnzuur met krijt, filtreert op nieuw, concentreert het vocht, verzadigt het met verdund zwavelvuur, ontkleurt de vloeistof met kool, filtreert kokend, laat krystalliseren en droogt de krystallen bij afsluiting van het licht. LEROUX verkreeg op deze wijze ongeveer een once salicine, doch in het groot is het volgens hem mogelijk het dubbele op deze wijze te verkrijgen.

In hetzelfde jaar maakten PELOUZE en JULES GAY-LUSSAC (1) andere eigenschappen van de salicine bekend en vonden, dat 100 deelen water van 19°,5 5,6 deelen salicine oplossen; dat de oplosbaarheid bij verwarming sterk toeneemt; dat zij ook oplosbaar is in alcohol, on-oplosbaar in aether en terpentijnolie. Uit dit onderzoek bemerken wij dat de salicine niet zeer gemakkelijk oplosbaar is in water, namelijk op de gewone temperatuur, zoo als ook ik insgelijks heb waargenomen, daar ik vond, dat 100 deelen water van eene temperatuur van 12° slechts 3,2 deelen salicine oplossen. Met sterk zwavelzuur neemt zij eene schoonroode kleur aan; galnoten-tinctuur, gelatine, neutraal en basisch azijnzuur loodoxyde praecipiteren haar niet uit hare oplossing, hetwelk ik door eigene proefneming kan bevestigen. Bij kookhitte verzadigt zij

(1) Annales de Chimie et de Physique, XLIV, 220.

zelfs kalkwater niet, is niet in staat om loodoxyde op te lossen, smelt eenige graden boven 100°, neemt bij bekoeling weder eene krystallijne structuur aan en verliest gedurende deze verhitting geen water.

Zij vonden haar zamengesteld uit:

koolstof	55,491.
waterstof	8,184.
zuurstof	36,325.

Deze analyse geef ik hier weder, zoo als ik haar gevonden heb, daar de schrijvers niet de verkregen hoeveelheid koolzuur en water hebben opgegeven, zoodat ik de analyse niet met het nieuwe aequivalentgewigt van de koolstof heb kunnen berekenen.

Het was ook in dat jaar, dat HENRI BRACONNOT (1) zich bezig hield met het onderzoek van eenige populieren en daarin salicine ontdekte. Om haar te verkrijgen praecipiteert men, volgens BRACONNOT, het afkooksel van den bast van *Populus tremula* met basisch azijnzuur loodoxyde, verwijdert den overvloed van loodzout met zwavelzuur en dampt uit tot krystallisatie.

BRACONNOT strekte zijn onderzoek omtrent de aanwezigheid van salicine ook nog tot andere populier- en wilgensoorten uit en trok uit zijne onderzoekingen het besluit, dat er ook salicine aanwezig is in den bast van *Populus alba* en *graeca*, *Salix fissa*, *amygdalina* en *helix*, en dat zij *niet* aanwezig is in den bast van *Populus angulosa*, *nigra*, *virginica*, *monilifera*, *grandiculata*, *fastigata* en *balsamea*; of in dien van *Salix alba*, *triandra*, *fragilis*, *capraea*, *viminalis*, *babylonica*, *bicolor*, *incana*, *daphnoïdes*, *russiliana* en *phylicifolia*.

Volgens BRACONNOT bezit de salicine de volgende eigenschappen:

Met sterk azijnzuur gekookt en tot droogwordens uitgedampt blijft zij onveranderd terug; het koken met zeer verdund zwavelzuur doet haar de eigenschap om te krystalliseren niet verliezen, doch er worden groote, doorschijnende, vierhoekige prismaas gevormd; door meer zwavelzuur verandert zij in een wit, smakeloos poeder,

---

(1) Annales de Chimie et de Physique, XLIV, 296.

dat in kokend water onoplosbaar, in alcohol en kokend azijnzuur oplosbaar is; eveneens is het oplosbaar in alcaliën en levert met salpeterzuur pikrinezuur. Door de schoone onderzoekingen van PIRIA (zie later) geloof ik de gekrystalliseerde stof voor *saligenine*, de amorphe voor *saliretine* te mogen houden. Ik vond de waarneming van BRACONNOT bevestigd, dat de salicine bij het koken met azijnzuur na uitdamping onveranderd terugblijft, want deze massa is volkomen onoplosbaar in aether, een bewijs dus voor de afwezigheid van saligenine en saliretine en vertoont daarenboven alle eigenschappen der salicine. Sterk koud zwavelzuur ontleedt de salicine terstond, waarbij er een bloedrood vocht gevormd wordt, dat door bijvoeging van water een rood bezinksel geeft, welke stof door BRACONNOT *rutiline* (1) werd genoemd. Door warm zoutzuur wordt de salicine in eene harsachtige stof veranderd, namelijk de saliretine van PIRIA. Met het achtvoudig gewigt salpeterzuur behandeld, levert zij veel pikrinezuur, benevens zuringzuur. Aan drooge destillatie onderworpen levert zij een zuur waterig product en eene bruine olie.

In hetzelfde jaar, dat LEROUX de salicine ontdekte en PELOUZE, JULES GAY-LUSSAC en BRACONNOT ons nader met hare eigenschappen bekend maakten, bepaalde PESCHIER (3), welke wilgensoort de grootste hoeveelheid salicine bevat en welke de voordeeligste methode is om haar te verkrijgen; hij maakte destijds aan de Academie bekend, dat de *Salix alba, hastata* en *praecox* slechts eene geringe hoeveelheid leveren, die krystalliseerbaar is; 1 pond van den gedroogden bast van *Salix monandra*, var- *helix*, leverde hem sleehts 6 scrupels zuivere salicine, terwijl LEROUX 8 scrupels verkreeg en niet 24 scrupels, zoo als PESCHIER in zijn rapport opgaf; want LEROUX verkreeg wel 24 scrupels, doch gebruikte 3 ponden bast.

---

(1) MULDER (2) onderzocht in 1840 de rutiline en gaf toen op, dat er onder deze omstandigheden, na afscheiding van het roode poeder, in de vloeistof, behalve onveranderde salicine, een gepaard zuur *sulphorufinezuur* genoemd aanwezig is; als het mengsel verwarmd wordt, zoo scheidt zich behalve rutiline ook *olivine* af.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXIII, 230.

(3) Annales de Chimie et de Physique, XLIV, 418.

De bast der *Salix incana* is een weinig rijker aan salicine dan die van den vorigen boom, maar de groote hoeveelheid mucilagineuse en kleurende bestanddeelen maken het verkrijgen moeijelijker; de *Salix vitellina* bevat nagenoeg geen salicine.

Om haar te verkrijgen gaf PESCHIER als de beste methode de volgende op: men kookt den gedroogden en gesneden bast gedurende een of twee uren met water, filtreert door linnen en perst uit. Het filtraat praecipiteert men met basisch azijnzuur loodoxyde, filtreert weder en voegt bij het doorgezegen vocht krijt, om het overvloedige loodzout te ontleden, het azijnzuur te verzadigen en om te ontkleuren. Het gefiltreerde vocht dampt men tot een extract uit, behandelt dit met alcohol van 0,857 sp. gew., filtreert, concentreert het filtraat en laat krystalliseren. De aanbeveling van koolzure potasch door LEROUX zoude, volgens PESCHIER, alleen ten doel hebben om de vloeistof minder gomachtig te maken, doch men heeft dan ook veel meer azijnzuur loodoxyde noodig om al de potasch te ontleden.

In 1832 analyseerden PÉLOUZE en JULES GAY-LUSSAC (1) de salicine op nieuw en verkregen toen:

koolstof 55,49.
waterstof 6,38.
zuurstof 38,13.

In 1833 paste DUFLOS (2) de eigenschap van salicine, om met sterk zwavelzuur rood gekleurd te worden en na verdunning met water een rood poeder af te zetten, toe, om de aanwezigheid van salicine aan te toonen en uit de hoeveelheid van het roode poeder of de rutiline de hoeveelheid der salicine te bepalen.

Hij kookte 1 drachma van den te onderzoeken bast met 4 oncen water, trok het decoctum met fijn loodoxyde, sloeg uit de tamelijk ontkleurde vloeistof het lood met zwavelwaterstof neder en dampte het filtraat uit.

Door bijvoeging van eenige druppels zwavelzuur, toonde hij de aanwezigheid van salicine aan, doch proe-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, I, 43.
(2) SCHWEIGGERS-SEIDEL's Journal, LXVII, 25.

ven om uit de rutiline de hoeveelheid salicine te bepalen, mislukten.

Dat deze proeven mislukten, moet ons duidelijk zijn door de latere onderzoekingen van MULDER (1), daar de vorming van rutiline van vele omstandigheden, zoo als o. a. de temperatuur, afhangt. Daarenboven is het rood kleuren met zwavelzuur nog geen bewijs voor de aanwezigheid van salicine, daar de populine zulks eveneens doet. Op deze wijze verkreeg DUFLOS eene roode kleur met *Populus tremula*, bijna geene roode reactie met *Salix helix* en *russeliana* en volstrekt geene reactie met *Salix argentea*, *vitellina* en *amygdalina*.

In 1831 vond PIRIA (2) dat de salicine door verwarring met bruinsteen en zwavelzuur, koolzuur en mierenzuur, doch met zure chromiumzure potasch en zwavelzuur, behalve deze stoffen ook nog salicylwaterstof levert. Door verwarming met verdunde zuren, verkreeg hij zonder gasontwikkeling eene stof, door hem *saliretine* genaamd. De zure vloeistof, die na de afscheiding der saliretine was overgebleven, verzadigde PIRIA met versch gepraecipiteerd koolzuur loodoxyde en dampte de gefiltreerde vloeistof tot droogwordens uit. Het overblijfsel met alcohol behandeld, gefiltreerd en weder uitgedampt zijnde, leverde eene gomachtige, doorschijnende massa van zoetachtigen smaak, welke in alle verhoudingen in water en alcohol oplosbaar, maar in aether onoplosbaar is, door salpeterzuur in zuringzuur veranderd wordt en verder alle eigenschappen van *druivensuiker* vertoont, zoo als hij ook door de elementaire analyse bevestigd vond.

De salicine vond PIRIA zamengesteld uit:

koolstof	54,92	54,28	54,78.
waterstof	6,43	6,41	6,43.
zuurstof	38,65	39,31	38,79.

De salicine verbindt zich volgens PIRIA niet met zuren, ammonia en de oxyden der meeste metalen, doch wel met loodoxyde, uit welke verbinding hij het aequi-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXIII, 230.
(2) Annales de Chimie et de Physique, LXIX, 281.

valent gewigt bepaalde. Om deze verbindingen te verkrijgen ging hij te werk als volgt:

Men voegt eenige druppels ammonia bij eene geconcentreerde en warme oplossing van salicine en daarop druppelsgewijze driebasisch azijnzuur loodoxyde, totdat ongeveer de helft der salicine gepraecipiteerd is. Het praecipitaat met uitgekookt water onder afsluiting der lucht afgewasschen zijnde, stelt de verbinding van salicine met loodoxyde daar, welke een wit poeder vormt, dat zoetachtig en gelijktijdig bitter is, oplosbaar in azijnzuur en in bijtenden potasch, door zwakke zuren gemakkelijk ontleed wordt en met zwavelzuur eene intensief roode kleur aanneemt. PIRIA bemerkte, gedurende de verhitting tot op 200° geen waterverlies en vond door ontleding van dit ligchaam de procentische zamenstelling van de watervrije salicine als volgt:

koolstof	60,57	60,16	60,02.		
waterstof	5,68	5,93	5,88	5,8	5,7.
zuurstof	33,75	33,91	34,10.		

terwijl de verbinding met loodoxyde aan procenten loodoxyde bevatte:

63,36 63,40 63,63 62,06.

100 deelen watervrije salicine bevatten dus gemiddeld 33,92 deelen zuurstof, terwijl 100 deelen salicine verbonden waren met:

I.	172,9	loodoxyde	bevattende	12,39	zuurstof.
II.	173,2	"	"	12,41	"
III.	174,6	"	"	12,51	"
IV.	163,3	"	"	11,70	"

Zoodat de zuurstof der watervrije salicine zich nagenoeg tot die van het loodoxyde verhoudt als 3 tot 1, zoodat PIRIA uit deze analyses de volgende formules afleidt:
watervrije salicine C_{21} H_{12} O_9.
verbinding van salicine met loodoxyde 3 PbO, C_{21} H_{12} O_9.
gekrystalliseerde salicine C_{21} H_{14} O_{11}.

In hetzelfde jaar, dat PIRIA deze onderzoekingen deed, bepaalden ook OTTO, MULDER, MARCHAND en ERDMANN de zamenstelling der salicine (1).

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXIX, 153.

OTTO verkreeg als procentische zamenstelling:

koolstof	54,02	54,26	54,03	54,25.
waterstof	6,29	6,33	6,29	6,32.
zuurstof	39,69	39,41	39,68	39,43.

waaruit hij de formule $C_{15}\ H_{10}\ O_{8}$ afleidde.

MULDER gaf als resultaat van zijn onderzoek op:

koolstof	54,11	54,63.
waterstof	6,19	6,30.
zuurstof	39,70	39,07.

terwijl eindelijk MARCHAND en ERDMANN de volgende uitkomsten verkregen:

koolstof	54,71	54,87	55,09	54,88.
waterstof	6,39	6,33	6,32	6,35.
zuurstof	38,90	38,80	38,59	38,77.

waaruit zij als benaderende formules afleidden:

$C_{37}\ H_{26}\ O_{10}$, $C_{15}\ H_{10}\ O_{8}$ en $C_{24}\ H_{17}\ O_{13}$.

LIEBIG (1) ontwikkelde in 1839 uit de verschillende analyses van PIRIA, OTTO, MULDER, MARCHAND en ERDMANN', in overeenstemming met het verband, hetwelk er in de formule der salicine en phloridzine (zie ook dit ligchaam) zoude bestaan (dat zij namelijk alleen in de zuurstof zouden verschillen omdat deze ligchamen zooveel overeenkomst met elkaar aanbieden), de formule $C_{42}\ H_{29}\ O_{22}$, die zeer gemakkelijk de vorming der ontledingsproducten verklaart; want neemt men uit de salicine de afscheiding van 1 aeq. druivensuiker aan, zoo heeft men volgens LIEBIG:

$$C_{42}\ H_{29}\ O_{22} - C_{12}\ H_{14}\ O_{14} = C_{30}\ H_{15}\ O_{8}.$$

salicine. saliretine.

Dien ten gevolge nam LIEBIG voor de verbinding met loodoxyde de formule 6 PbO, $C_{42}\ H_{23}\ O_{16}$ aan.

Naar aanleiding dezer beschouwing wijzigde ook PIRIA zijne formules en nam als formule der watervrije salicine $C_{42}\ H_{25}\ O_{18}$ aan, welke in gekrystalliseerden toestand 4 aequivalenten water bevat, terwijl dan het loodzout de formule 6 PbO, $C_{42}\ H_{25}\ O_{18}$ zoude bezitten. De grond waarom PIRIA LIEBIG's formule niet aanneemt, berust daarop, dat men volgens de formule $C_{42}\ H_{23}\ O_{16}$

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXX, 185.

63 % koolstof moet verkrijgen, terwijl het PIRIA nooit gelukte om meer dan 60 % te verkrijgen.

Ten gevolge der modificatie in het aequivalent gewigt der koolstoof door DUMAS en STASS, zoo onderzocht GERHARDT (1) insgelijks de salicine en verkreeg als procentische zamenstelling:

koolstof	55.28	55,24.
waterstof	6,50	6,53.
zuurstof	38,22	38,23.

waaruit hij de formule $C_{42}\ H_{28}\ O_{22}$ afleidde.

In 1844 nam BOUCHARDAT (2) waar, dat de salicine het polarisatie vlak links draait en dat de gemiddelde waarde van $[\alpha]^r = -\ 55{,}832$ is, en in hetzelfde jaar bewezen LAVERAN en MILLON (3), dat de urine na het gebruik van salicine, salicylwaterstof en salicylzuur bevat.

PIRIA (4) maakte ons in 1843 met eene nieuwe stof bekend, namelijk de *saligenine*, die hij uit de salicine verkreeg door hare waterige oplossing met zeer verdund zoutzuur of zwavelzuur te verwarmen, tot dat de oplossing troebel begint te worden; door de langere werking van het zuur verkreeg hij saliretine. Om de saligenine volmaakt vrij van saliretine te verkrijgen, trachtte hij haar te bereiden door de werking van emulsine op salicine en het gelukte hem, op deze wijze, haar te splitsen in *saligenine* en *druivensuiker*. Uit deze ontleding bepaalde hij de formule voor de salicine en stelde dan de splitsing als volgt voor:

$$C_{26}\ H_{18}\ O_{14} + 2HO = C_{14}\ H_8\ O_4 + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

salicine. saligenine.

Ik geloof deze nieuwe formule door PIRIA voor de salicine gegeven, te mogen verkiezen boven die van OTTO, MARCHAND en ERDMANN, LIEBIG en GERHARDT.

Die van OTTO is enkel afgeleid uit de procentische zamenstelling en heeft dus mindere waarde; de formules van MARCHAND en ERDMANN zijn slechts benaderend

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XLV, 19.
(2) Comptes rendus de l'Académie, XVIII, 298.
(3) Annales de Chimie et de Physique, (3) XII, 145.
(4) Annalen der Chemie und Pharmacie, XLVIII, 75. LV, 51.

en die van GERHARDT (1) werd door hem zelf verworpen, daar hij zich later voor die van PIRIA verklaarde. Met de reden, waarom PIRIA de formule van LIEBIG verwierp, kan ik mij geheel vereenigen, daar het verschil van 3 % koolstof wel niet aan onnaauwkeurige analyse zal zijn toe te schrijven. De formule van PIRIA is aannemelijk, daar zij de ontledingen der salicine het beste verklaart en deze in overeenstemming zijn met de gevonden procentische zamenstellingen.

In 1848 toonde WÖHLER (2) de aanwezigheid van salicine in de *Castoreum canadense* aan en in 1853 vond L. A. BUCHNER (3) haar in de bloemknoppen der *Spiraea ulmaria*, en volgens hem zoude het salicylig zuur dat in de bloemen voorkomt, van de salicine afkomstig zijn.

Volgens SCABUS (4) is de grondvorm van de salicine de rhombische pyramide.

De door SCABUS waargenomene combinatie is $\mathring{P} \infty$; ∞P; $\infty \mathring{P} \infty$. Verhouding der vertikale as tot de secundaire assen, als 1 : 2,4938 : 0,9274. Inclinatie der vlakken, in het vlak van de kleine diagonaal en de vertikale as $\infty P : \infty P = 139° 12'$; $\mathring{P} \infty : \mathring{P} \infty = 136° 18'$.

LANDERER (5) besloot in 1857 uit de aanwezigheid van salicyligzuur in de bladeren en bloemen der *Nerium oleander* tot de tegenwoordigheid van salicine in de genoemde plantendeelen; in hoeverre zijn besluit gegrond is, zullen nadere onderzoekingen moeten bewijzen.

In hetzelfde jaar vond STÄDELER (6), dat het speeksel even als emulsine de eigenschap bezit, de salicine te splitsen in saligenine en suiker. Deze eigenschap van het speeksel kan ons niet bijzonder vreemd toeschijnen, daar het zelfs het vermogen bezit, om amylum in druivensuiker te veranderen, zoo als door BIDDER,

(1) GERHARDT. Traité de Chimie organique, III, 311.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXVII, 360.
(3) Journal für practische Chemie, LIX, 51.
(4) JACOB SCABUS. Bestimmung der Krystallgestalten. Wien. 1855.
(5) Journal de Chimie médicale, IVe série IV, 15.
(6) Journal für practische Chemie, LXXII, 250.

SCHMIDT, JACUBOWITSCH, LEHMANN en anderen is bewezen. (1)

In 1858 gelukte het BERTHELOT (2) om de salicine met *wijnsteenzuur* te verbinden. Door werking dezer ligchamen op elkaar op eene temperatuur van 120° verkreeg hij een bijzonder zuur, hetwelk veel overeenkomst bezit met de verbindingen, ontstaan door de werking van wijnsteenzuur op *dulcine*, *pinite*, *quercite*, *melksuiker* enz., welke verbindingen door BERTHELOT *acide dulcitartrique*, *acide pinitartrique*, *acide quercitartrique*, *acide lactotartrique*, genoemd werden.

BERTHELOT verkreeg ook het kalkzout der verbinding van salicine met wijnsteenzuur, hetwelk de eigenschap bezit om de koperoplossing van FEHLING (zie helicine) te desoxyderen, door koud zwavelzuur rood gekleurd te worden, en door behandeling met zwavelzuur en zure chromiumzure potasch, salicylwaterstof te leveren. Het gelukte hem echter niet met zekerheid te beslissen, of het ligchaam ontstaan door de werking van wijnsteenzuur op salicine werkelijk eene verbinding dezer twee stoffen, dan wel van wijnsteenzuur met saligenine en druivensuiker is.

SUBSTITUTIE-PRODUCTEN VAN SALICINE.

CHLORSALICINE.

In 1838 vond PIRIA (3), dat, als men een stroom chlorgas in salicine drijft, welke in water is gesuspendeerd, de salicine zich begint op te lossen, waarbij gelijktijdig de vloeistof zuur en oranje van kleur wordt. Wanneer men met de ontwikkeling van het gas voortgaat, zoo scheidt er zich eene gele stof af, welke in water en absoluten alcohol weinig, in waterhoudenden alcohol beter oplosbaar is, een' onaangenamen en peperachtigen smaak bezit, door verwarming tot een geelachtig vocht smelt en later ontleed wordt.

(1) GMELIN. Handbuch der Chemie, VIII, 21.
(2) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XXIII, 95.
(3) Annales de Chimie et de Physique, LXIX, 322.

Deze stof vond hij zamengesteld uit:

koolstof	42,73	42,68	42,67.
waterstof	4,12	4,39	4,36.
zuurstof	30,48	29,66.	
chlore	22,67	23,27.	

waaruit hij de formule $C_{21} \left.\begin{matrix} H_{12} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_{11}$ afleidde, dus gekrystalliseerde salicine, waarin 2 aeq. waterstof door 2 aeq. chlore zijn vervangen.

LIEBIG (1) gaf in 1838, in overeenstemming met zijne formule der salicine, aan dit ligchaam de formule

$$C_{42} \left.\begin{matrix} H_{25} \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} O_{22}.$$

Als PIRIA het gas op de salicine liet werken op eene temperatuur van 60°, zoo verkreeg hij eene olieachtige roode vloeistof, die hij in water en zuren onoplosbaar, in alcohol, aether en alcalische oplossingen oplosbaar en van de volgende zamenstelling vond:

koolstof	37,92	38.39.	
waterstof	2,83	2,65.	
chlore			37,14.

Daaruit leidde PIRIA de formule $C_{21}\ H_{17}\ Cl_7\ O_9$ af, doch aannemende, zoo als ik in alle formules gedaan heb, 2 at. H gelijk 1 aeq. H en evenzoo 2 at. Cl gelijk 1 aeq. Cl, zoo kan men het ligchaam voorstellen door de formule

$$C_{21} \left.\begin{matrix} H_{8\frac{1}{2}} \\ Cl_{3\frac{1}{2}} \end{matrix}\right\} O_9 \text{ of } C_{42} \left.\begin{matrix} H_{17} \\ Cl_7 \end{matrix}\right\} O_{18}.$$

zijnde dus 2 aeq. watervrije salicine, waarin 7 aeq. waterstof door 7 aeq. chlore zijn gesubstitueerd.

LIEBIG gaf aan deze stof de formule $C_{42} \left.\begin{matrix} H_{18} \\ Cl_7 \end{matrix}\right\} O_{18}$.

In 1845 ging PIRIA (2) op nieuw de werking van chlore op salicine na. Vooreerst stelde hij gekrystalliseerde salicine aan de werking van chlorgas bloot en verkreeg daardoor eene roode harsachtige massa, onder gelijktijdige

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXX, 185.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LV, 52.

vorming van zoutzuur. Liet hij daarentegen een stroom chlorgas door een brei van 4 deelen water en 1 deel salicine strijken, zoo bemerkte hij dat de salicine zich langzaam oplost, de vloeistof eene gele kleur verkrijgt en insgelijks zuur wordt door de vorming van zoutzuur; dat de oplossing na eenigen tijd troebel begint te worden en een krystallijn parelmoerachtig bezinksel afzet, aan welk ligchaam PIRIA den naam van *chlorsalicine* gaf.

Om het te zuiveren van de zure vloeistof, wascht men het met water af, verwijdert eene harsachtige stof door trekken met aether en laat het uit kokend water krystalliseren. PIRIA schreef de volgende eigenschappen aan deze stof toe:

Zij vormt lange, ligte, kleurlooze naalden, die in water en alcohol oplosbaar, in aether onoplosbaar zijn, bij verwarming krystalwater verliezen, daarna tot eene kleurlooze vloeistof smelten en door sterkere verwarming onder ontwikkeling van zoutzuurgas en het achterlaten van kool ontleed worden. De smaak is bitter; emulsine ontleedt haar in *druivensuiker* en *chlorsaligenine.*

Door sterk zwavelzuur wordt zij met eene roode kleur opgelost, terwijl verdund zwavelzuur eene gelijke werking uitoefent als emulsine; in plaats van saligenine verkrijgt men echter eene harsachtige stof.

PIRIA leidde de formule voor de chlorsalicine af uit de splitsingsproducten, dus:

$$C_{12} H_{10} O_{10} + \underset{\text{chlorsaligenine.}}{C_{14} H_7 O_4 Cl} = \underset{\text{chlorsalicine.}}{C_{26} H_{17} O_{14} Cl.}$$

Zoodat wij ons de splitsing onder het opnemen van 2 aeq. water aldus moeten voorstellen:

$$\underset{\text{chlorsalicine.}}{C_{26} \left.\begin{matrix} H_{17} \\ Cl \end{matrix}\right\} O_{14}} + 2HO = \underset{\text{chlorsaligenine.}}{C_{14} \left.\begin{matrix} H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_4} + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

In gekrystalliseerden toestand bevat zij bovendien 4 aeq. water, die op 100° worden uitgedreven, want 1,0545 gr. verloren bij verwarming tusschen 100° en 110° 0,107 gr. of 10,14 % en volgens de formule $C_{26} \left.\begin{matrix} H_{17} \\ Cl \end{matrix}\right\} O_{14}$, zoude men 10,10 % waterverlies moeten verkrijgen.

Dat de aangenomene formule waar is, kan men door de directe analyses van PIRIA bewijzen, die hem de volgende resultaten gaven:

koolstof	43,46	43,65.
waterstof	6,09	6,20.
zuurstof	40,49	40,19.
chlore	9,96	9,96.

DUBBELCHLORSALICINE.

Dit ligchaam, insgelijks door PIRIA in 1845 daargesteld, verkreeg hij door behandeling van de in water gesuspendeerde chlorsalicine met chlore of door langere behandeling der salicine zelf met chlore. De ruwe stof, die eene gele kleur en een' onaangenamen reuk bezit, wordt door behandeling met aether, waarin zij onoplosbaar is, en krystallisatie uit kokend water gezuiverd.

De dubbelchlorsalicine bezit volgens PIRIA de volgende eigenschappen:

Zij vormt lange, sneeuwwitte naalden, is reukeloos, flaauw bitter, naauwelijks oplosbaar in koud, weinig oplosbaar in warm water, tamelijk gemakkelijk oplosbaar in alcohol, onoplosbaar in aether.

Op 100° verwarmd, verliest zij al het krystalwater; zij smelt op hoogere temperatuur en wordt door sterkere verhitting ontleed, onder het uitstooten van brandbare dampen, waaronder chlorsalicyl aanwezig is, en het achterlaten van kool.

De waterige oplossing wordt door zilver-, lood-, koper-, baryt- en kwikzouten niet veranderd en bezit eene neutrale reactie. Zij is in sterk zwavelzuur, zonder kleur oplosbaar en wordt door verdunde zuren in eene *roodachtige hars* en *druivensuiker* veranderd. Met eene waterige oplossing van emulsine in aanraking gebragt, wordt zij ontleed in *druivensuiker* en *dubbelchlorsaligenine;* de vorming van deze stof is echter zeer gering, daar zij waarschijnlijk ophoudt, als de vloeistof daarmede verzadigd is; omdat nu de dubbelchlorsaligenine op de ge-

wone temperatuur in water bijna onoplosbaar is, zoo voegt men er een weinig alcali bij, dat de dubbelchlorsaligenine niet verandert, doch de oplosbaarheid sterk vermeerdert. Als het alcali door een zuur geneutraliseerd wordt, zoo scheidt zich de dubbelchlorsaligenine af.

PIRIA leidde de formule van deze stof af uit de som van gelijke aequivalenten druivensuiker en dubbelchlorsaligenine, dus:

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{10} + C_{14}\ H_6\ O_4\ Cl_2 = C_{26}\ H_{16}\ O_{14}\ Cl_2.$$

dub. chlorsaligenine   dubbelchlorsalicine;

terwijl de formule voor de gekrystalliseerde alsdan $C_{26}\ H_{16}\ O_{14}\ Cl_2 + 2$ aq. is, welke formules wij kunnen aannemen, daar zij goed overeenstemmen met de procentische zamenstelling, die PIRIA aldus vond:

koolstof	41,67	41,63.
waterstof	5,09	5,12.
zuurstof	34,29	34,30.
chlore	18,95	18,95.

De ontleding kan men dan voorstellen als volgt:

$$C_{26} \left.\begin{matrix} H_{16} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} O_{14} + 2HO = C_{14} \left.\begin{matrix} H_6 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_4 + C_{12}H_{12}\ O_{12}.$$

dubb. chlorsalicine.   dubb. chlorsaligenine.

OVERCHLORSALICINE.

Om deze stof te bereiden loste PIRIA (1845) dubbelchlorsalicine in water van 80° op, voegde stukken marmer bij de oplossing en liet er een stroom chlorgas doorstrijken. Het chlore wordt opgenomen, het zoutzuur, dat ontledend zou werken, door het marmer geneutraliseerd, en de onzuivere overchlorsalicine als een geel krystallijn poeder afgescheiden, dat door schudden met aether en krystallisatie uit slappen alcohol gezuiverd wordt.

Aldus bereid vormt de overchlorsalicine kleine, geel gekleurde naalden, die in warm water zeer weinig, in koud bijna niet en in alcohol het gemakkelijkst oplosbaar zijn. Zij bezit geen' reuk, doch een' bitteren smaak.

De formule voor de gekrystalliseerde stof $C_{26} \left.\begin{matrix} H_{15} \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_{14} + 2\ aq$ stemt overeen met PIRIA's analyses:

koolstof	38,29	38.—.
waterstof	4,40	4,32.
zuurstof	31,31	31,68.
chlore	26,—	26,—.

Op 100° verliest zij al het krystalwater. Met emulsine in aanraking gebragt, wordt zij als de vorige verbindingen ontleed:

$$C_{26} \left.\begin{matrix} H_{15} \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_{14} + 2HO = C_{14} \left.\begin{matrix} H_{5} \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

overchlorsalicine. overchlorsaligenine.

doch de hoeveelheid overchlorsaligenine, die PIRIA verkreeg, was zeer gering.

Het schijnt, dat de chlorverbindingen, door PIRIA in 1838 verkregen, onzuivere mengsels geweest zijn van de zoo even besprokene verbindingen, zoodat zij enkel eene historische waarde bezitten.

SALIGENINE.

Deze stof werd in 1843 door PIRIA (1) verkregen, door de werking van emulsine op salicine, waarbij deze ontleed wordt in saligenine en druivensuiker; door behandeling met aether wordt het eerste ligchaam opgelost en krystalliseert uit de aetherische oplossing.

Twee jaren later maakte hij (2) meer uitvoerige uitkomsten van zijne onderzoekingen bekend en gaf hij als methode om de saligenine te verkrijgen op, om 50

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XLVIII, 75.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LV, 37 en Annales de Chimie et de Physique, (3) XIV, 251.

deelen salicine, 200 deelen water en 3 deelen emulsine met elkaar in aanraking te brengen, en in een waterbad op eene temperatuur van hoogstens 40° te verwarmen, waardoor de salicine in 10 of 12 uren volkomen in saligenine en druivensuiker gesplitst wordt. Daar de hoeveelheid water niet toereikend is om al de saligenine opgelost te houden, zoo scheidt zich een groot deel in krystallen af. Om het overige deel te verkrijgen, schudt men de afgegotene vloeistof eenige malen met een gelijk volumen aether en dampt de aetherische oplossing uit, waardoor er eene krystallijne massa zal terugblijven, die door nogmaals uit kokend water te krystalliseren gezuiverd wordt. Gebruikt men eene emulsie van zoete amandelen in plaats der emulsine zelf, zoo verkrijgt men een sterk gekleurd product. Verhit men de waterige oplossing na afscheiding der saligenine, zoo wordt de emulsine gecoaguleerd en na voorzigtige uitdamping der vloeistof verkrijgt men krystallen van druivensuiker.

De saligenine vertoont volgens PIRIA de volgende eigenschappen:

Zij krystalliseert in parelmoer-glinsterende rhombische tafels of in kleurlooze rhomboëders, is oplosbaar in 15 deelen water van 22° en in bijna elke verhouding van kokend water; de waterige oplossing schuimt als zeep. In alcohol en aether is zij gemakkelijk oplosbaar en zij wordt door verwarming met verdunde zuren gemakkelijk in saliretine veranderd:

$$2\ C_{14}\ H_8\ O_4 = C_{28}\ H_{12}\ O_4 + 4\ HO.$$

saligenine. saliretine.

Zij wordt door sterk zwavelzuur rood gekleurd en levert gedurende de verwarming met sterk salpeterzuur stikstofoxyde, koolzuur en pikrinezuur.

Door verdund salpeterzuur verkrijgt men eene donker roode vloeistof onder afscheiding van eene harsachtige stof, die door bijvoeging van water vermeerdert, terwijl de vloeistof den reuk van salicylwaterstof ontwikkelt.

In het luchtledige boven zwavelzuur verliest zij geen water, doch een deel der saligenine vervlugtigt zich. Door verhitting smelt de saligenine tot eene ongekleurde

vloeistof; op 100° sublimeert een gedeelte als witte, glinsterende blaadjes; op hoogere temperatuur vormen zich water en salicylwaterstof; langen tijd aan eene temperatuur van 140° tot 150° blootgesteld, verandert zij in eene harsachtige stof, die alle eigenschappen van saliretine bezit. Bijtende potasch heeft op de gewone temperatuur geene ontledende werking op de saligenine, doch schijnt er zich mede te verbinden; door verwarming wordt er waterstof ontwikkeld en er blijft salicylzure potasch terug:

$$C_{14} H_8 O_4 + KaO, HO = KaO, C_{14} H_5 O_5 + 4 H.$$

saligenine. salicylzure potasch.

In de koude lost zij zich in ammonia op; laat men de oplossing onder toetreding der lucht aan zich zelf over, zoo kleurt zij zich binnen eenige uren groen; de groene kleur wordt door zuren rozenrood en door alcaliën komt de groene kleur weder te voorschijn. De groene kleur verdwijnt ook door verwarming, doch wordt door afkoeling weder hersteld.

Chromiumzuur, zure chromiumzure potasch en zilveroxyde hebben de eigenschap om de saligenine in salicylwaterstof te veranderen; kwikoxyde oefent geene werking uit en bruinsteen met verdund zwavelzuur vormt slechts koolzuur en mierenzuur zonder waterstofverbindingen. De gewone temperatuur verandert de saligenine niet, doch met platinamohr vermengd gaat zij spoedig in salicylwaterstof over door opneming van zuurstof:

$$C_{14} H_8 O_4 + 2 O = C_{14} H_6 O_4 + 2 HO.$$

saligenine. salicylwaterstof.

De waterige oplossing der saligenine wordt noch door neutraal azijnzuur of salpeterzuur loodoxyde, noch door koper-, kalk- en barytzouten, noch door sublimaat, braakwijnsteen en salpeterzuur zilveroxyde nedergeslagen. Basisch azijnzuur loodoxyde geeft een' geringen witten nederslag, doch de verbinding varieert in zamenstelling te veel om er het aequivalentgewigt der saligenine uit te bepalen. Zouten van ijzeroxyde geven in de waterige oplossing eene donker blaauwe kleur, welke door zuren, chlore en verwarming weder vernietigd wordt; bevreemdend is het, dat deze kleur in de alcoholische of aetherische oplossing niet ontstaat.

Door chlorgas in hare geconcentreerde oplossing te leiden, wordt zij veranderd in trichlorcarbolzuur of chlorophäniszuur HO, $C_{12} \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O$.

Piria vond haar zamengesteld uit:

koolstof	67,50	67,26.
waterstof	6,54	6,63.
zuurstof	25,96	26,11.

en leidde daaruit, in verband met de zamenstelling der salicine, de formule $C_{14} H_8 O_4$ af, welke aannemelijk is, daar zij ook voldoet aan de procentische zamenstelling, welke volgens deze formule zoude moeten zijn:

koolstof	67,74.
waterstof	6,45.
zuurstof	25,81.

List (1) vermeldt als eene bijzondere mededeeling van LIMPRICHT, dat de saligenine met jodium en phosphorus een bruine vloeistof levert, welke eene verbinding van de formule $C_{14} H_6 O_2$, HI schijnt te bevatten, doch zeer onbestendig is. Door chlorbenzoyl wordt zij, volgens LIMPRICHT, ontleed onder vorming van zoutzure dampen en eene stof bestaande uit saligenine, waarin 1 aeq. water, door 1 aeq. benzoëzuur is gesubstitueerd:

$$C_{14} \left.\begin{matrix} H_7 O_3 \\ C_{14} H_5 O_3. \end{matrix}\right\}$$

SUBSTITUTIE-PRODUCTEN VAN SALIGENINE.

Met *chlorsaligenine*, *dubbelchlorsaligenine* en *overchlorsaligenine* zijn wij insgelijks in 1845 door PIRIA bekend geworden, zoo als reeds bij de substitutie-producten der salicine is gemeld.

Chlorsaligenine. Men verkrijgt haar door ontleding van chlorsalicine met emulsine; zij vertoont veel over-

(1) GMELIN. Handbuch der Chemie, VI, 181.

eenkomst met salicine, doch onderscheidt zich daarvan door de groene kleur, die zij met sterk zwavelzuur aanneemt. Zij krystalliseert in schoone, kleurlooze. rhomboïdale tafels, is oplosbaar in water, alcohol en aether, kleurt zouten van ijzeroxyde blaauw en wordt door zuren in eene hars, volgens PIRIA waarschijnlijk *chlorsaliretine*, veranderd.

De door PIRIA opgegevene formule $C_{14} \left. \begin{matrix} H_7 \\ Cl \end{matrix} \right\} O_4$, zijnde dus saligenine, waarin 1aeq. H door 1 aeq. Cl is vervangen, komt overeen met zijne analyse

koolstof	52,81.
waterstof	4,64.
zuurstof	22,34.
chlore	20,21.

Dubbelchlorsaligenine. $C_{14} \left. \begin{matrix} H_6 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_4$ wordt verkregen door ontleding van dubbelchlorsaligenine met emulsine.

Overchlorsaligenine. $C_{14} \left. \begin{matrix} H_5 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O_4$ verkreeg PIRIA door ontleding van overchlorsalicine met emulsine; de ontleding geschiedt echter zeer moeijelijk, daar de overchlorsalicine nagenoeg onoplosbaar in koud water is.

HELICINE.

Deze stof, waarmede PIRIA (1) ons in 1845 insgelijks het eerst bekend maakte, werd door hem op de volgende wijze bereid: Men vermengt het poeder van salicine met tien deelen salpeterzuur van 1,161 spec. gew., schudt het mengsel nu en dan en laat het in een open vat staan. Na 24 uren is alles opgelost; de oplossing

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LV, 63 en Annales de Chimie et de Physique, (3) XIV, 287.

bezit dan eene gele kleur en verspreidt den reuk van salicylwaterstof. Nadat zij eenige uren gestaan heeft, is zij geheel in eene krystalbrei veranderd, welke terstond door uitpersen van de moederloog bevrijd en met water afgewasschen wordt. Men verkrijgt gemiddeld $^2/_3$ deel van de gebruikte salicine aan helicine. Aldus bereid is zij steeds verontreinigd met sporen van anilotinezuur, waarvan zij door schudden met aether bevrijd wordt; het overgeblevene wordt daarna uit kokend water gekrystalliseerd. De oplossing van helicine mag door ijzerchlorid niet gekleurd worden, terwijl de minste hoeveelheid van het genoemde zuur door de bloedroode kleur wordt aangetoond.

De salicylwaterstof schijnt een secundair product te zijn, hetwelk door de werking van salpeterzuur op de helicine gevormd wordt, want gedurende de oplossing van helicine in salpeterzuur vormt het zich in groote hoeveelheid.

Piria schreef de volgende eigenschappen aan de helicine toe: zij is een indifferent ligchaam, krystalliseert in kleine witte naalden, is reukeloos, bezit een' flaauw bitteren smaak, is zeer weinig oplosbaar in koud water, vordert op eene temperatuur van 8° C. 64 deelen om opgelost te worden, is zeer gemakkelijk oplosbaar in kokend water, oplosbaar in alcohol, geheel onoplosbaar in aether. De waterige oplossing wordt door lang koken niet veranderd en oefent op metaalzouten geene werking uit. Op 175° smelt de helicine tot eene doorzigtige vloeistof, en op hoogere temperatuur wordt zij ontleed, waarbij er salicylwaterstof ontwikkeld wordt en de terugblijvende stof door lange verhitting de eigenschap om te krystalliseren verliest, na bekoeling langen tijd vloeibaar blijft en eindelijk eene gele, ondoorzigtige hars vormt.

De gekrystalliseerde helicine vond piria zamengesteld uit:

koolstof	52,33	52,40	52,34.
waterstof	5,95	6,09	6,04.
zuurstof	41,72	41,51	41,62.

Uit deze zamenstelling, het watervlies tusschen 100° en 113° en uit de splitsings-producten leidde piria als formule vor de watervrije helicine $C_{26}\ H_{16}\ O_{14}$ en voor de gekrystalliseerde $2C_{26}\ H_{16}\ O_{14} + 3\ HO$ af.

Door verhitting der gekrystalliseerde helicine tusschen 100° en 113° verkreeg PIRIA een verlies van 4,46 tot 4,48 % water, terwijl men volgens berekening 4,54 % zou moeten verkrijgen.

Door emulsine zoowel als door verdunde zuren wordt zij gesplitst in *druivensuiker* en *salicylwaterstof*:

$$C_{26}\ H_{16}\ O_{14} + 2HO = C_{14}\ H_{6}\ O_{4} + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

helicine — salicylwaterstof

Door sterk zwavelzuur wordt de helicine oranje rood gekleurd.

Door verwarming der helicine met bijtende alcaliën verkrijgt men eene verbinding van salicylwaterstof met het alcali en het andere splitsings-product wordt door het alcali ontleed.

In 1856 liet PIRIA (1) koud salpeterzuur van 1,161 sp. gew. met salicine in aanraking in eene geslotene flesch en vond toen, dat er door het stikstofoxyde, hetwelk niet konde ontsnappen, in plaats van helicine *anilotinezuur* HO, $C_{14}\ H_{4}\ N_{2}\ O_{9} +$ 3 aq gevormd wordt.

PIRIA verklaarde de vorming van helicine op de volgende wijze: laat men een sterk oxydatiemiddel op de salicine werken, zoo wordt de saligenine in salicylwaterstof, de suiker in koolzuur en mierenzuur veranderd. Is daarentegen het oxydatiemiddel wel sterk genoeg om de saligenine in salicylwaterstof, maar niet in staat om de suiker te veranderen, zoo verbindt zich de salicylwaterstof in statu nascente met de suiker; ik geloof dat deze voorstelling ons de vorming van helicine op eene juiste wijze verklaart.

De eigenschappen door PIRIA aan de helicine toegeschreven heb ik alle bevestigd gevonden; de helicine, welke ik voor mijn onderzoek gebruikte, werd juist volgens het voorschrift van PIRIA bereid, met voorzorg dat de oplossing in eene wijde, opene schaal bleef staan, om de vorming van anilotinezuur zoo veel mogelijk te voorkomen. Na 16 uren was de salicine geheel in het zuur opgelost, en na 24 uren scheidden zich krystallen

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XXX, 43.

af, die terstond werden verzameld en met geen spoor van het genoemde zuur verontreinigd waren.

De krystallen. welke zich daarna uit de sterk zure loog afscheidden, werden door ijzerchlorid rood gekleurd, waaruit de aanwezigheid van het anilotinezuur bleek.

De eerst verzamelde krystallen werden door afwassching met koud en krystallisatie uit kokend water gezuiverd. Het watergehalte der krystallen werd ook door mij bepaald, en bij verhitting van 0,5 gram helicine in een luchtbad op eene temperatuur van ongeveer 110° verkreeg ik een verlies van 0,023 gram of 4,60 %, zijnde dus slechts 0,0003 gram meer dan de formule van PIRIA vordert.

De formule door PIRIA voor de helicine opgegeven voldoet zeer goed aan de gevondene procentische zamenstelling en verklaart hare splitsing op eene voldoende wijze. Ook hare vorming uit de salicine kan men door zijne formule gemakkelijk aldus verklaren:

$$\underset{\text{salicine.}}{C_{26} H_{18} O_{14}} + 2O = \underset{\text{helicine.}}{C_{26} H_{16} O_{14}} + 2\,HO.$$

Ten einde geen twijfel omtrent PIRIA's formule over te laten, trachtte ik de hoeveelheid suiker, welke bij de splitsing gevormd wordt, te bepalen en ik geloof daaruit zijne formule geheel te mogen bevestigen.

Daartoe werd 50 gram van olie bevrijd meel van zoete amandelen met 150 gram water geroerd, gefiltreerd en bij het filtraat eene oplossing van 1 gram helicine in 100 gram water gevoegd. De vloeistof werd gedurende twee dagen aan eene temperatuur van 30° C. blootgesteld, daarna gekookt om de emulsine te coaguleren en eenigen tijd verwarmd om de salicylwaterstof te verwijderen, gefiltreerd en tot op 400 c.c. met water verdund.

De suiker daarin aanwezig werd bepaald volgens de methode van FEHLING, berustende op de desoxydatie van koperoxyde tot koperoxydule door de suiker. De proefvloeistof werd bereid (1) door 160 gram neutralen

(1) FRESENIUS. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, dritte Aufl. s. 496.

wijnsteenzuren potasch in weinig water op te lossen, daarbij 650 gram sodaloog van 1,12 sp. gew. en eindelijk eene oplossing van 40 gram gekrystalliseerd zwavelzuur koperoxyde in 160 gram water te voegen en de heldere vloeistof met water tot op 1155 c.c. te verdunnen; 10 c.c. dezer oplossing toonden 0,050 gram watervrije druivensuiker aan.

Voor 10 c.c. der koperoplossing had ik slechts 18 c.c. der suikerhoudende vloeistof noodig om al het koperoxyde te desoxyderen, zoodat dus uit 1 gram helicine verkregen werd 1,11 gram druivensuiker; want

$$18 : 400 = 0,65 : 1,11$$

een gehalte dat veel te hoog en bij nader onderzoek toe te schrijven was aan stoffen, welke in het aftreksel van het amandelmeel aanwezig waren en insgelijks reducerend werkten,

Het was dus noodig om de emulsine in zuiveren toestand te gebruiken.

Daarom werd op nieuw eene oplossing van 0,5 gram helicine in 100 gram water met eene oplossing van zuivere emulsine (1) in aanraking gebragt, de vloeistof twee dagen aan eene temperatuur van 30° C. blootgesteld, daarna gekookt om de emulsine te coaguleren en nog eenigen tijd verwarmd om al de salicylwaterstof te verwijderen, gefiltreerd en met water tot op 300 c.c. verdund. Voor 10 c.c. der getitreerde koperoplossing had ik nu 52 c.c. noodig, waaruit bleek dat er uit 0,5 gram. helicine 0,288 gram of 57,6 % druivensuiker gevormd was, want:

$$53 : 300 = 0,05 : 0,288.$$

een gehalte dat tamelijk overeenkomt met PIRIA's formule, volgens welke 60,5 % moet gevormd worden.

Vóór dat ik op deze laatste wijze de suiker bepaald

---

(1) De emulsine werd op de volgende wijze bereid:

Het meel van zoete amandelen, door uitpersing geheel van olie bevrijd, wordt met driemaal zoo veel water geweekt, daarna uitgeperst en de emulsie aan eene temperatuur van 20° tot 25° blootgesteld. Na drie of vier dagen geeft de onderste waterachtige vloeistof met azijnzuur geen bezinksel meer, doch met alcohol verkrijgt men een overvloedig praecipitaat van emulsine, welke met absoluten alcohol afgewasschen en in het luchtledige boven zwavelzuur gedroogd wordt.

had, trachtte ik op eene gemakkelijker wijze tot een goed resultaat te komen, door gebruik te maken van de eigenschap van helicine om ook gedurende de verwarming met alcaliën ontleed te worden; ik kookte daarom eene bepaalde hoeveelheid helicine met eene onbepaalde hoeveelheid der koperoplossing om aldus uit de hoeveelheid afgescheiden koperoxydule de hoeveelheid suiker te bepalen; werkelijk verkreeg ik een overvloedig rood bezinksel van koperoxydule, doch de aanwezigheid der gevormde verbinding van koperoxyde met salicylwaterstof, welke zeer moeijelijk in water oplosbaar is, belette naauwkeurige uitkomsten te verkrijgen.

Evenmin vond ik de eigenschap van helicine om door alcaliën ontleed te worden, geschikt ter bepaling van de suiker, door middel van titratie volgens de methode van FEHLING, daar de vloeistof door de verbinding van koperoxyde met salicylwaterstof altijd groen gekleurd bleef.

CHLORHELICINE.

Dit ligchaam werd door PIRIA (1) in 1845 verkregen door een mengsel van water en helicine in eene flesch gevuld met chlorgas te schudden en zulks te herhalen tot er geen chlore meer opgenomen wordt.

De helicine blaast zich op en vormt eene doorzigtige geleiachtige massa van onzuivere chlorhelicine, welke uitgeperst, met water afgewasschen en uit kokend water gekrystalliseerd wordt.

PIRIA gaf de volgende eigenschappen van deze stof op: zij is wit, reukeloos, bitter van smaak, bijna onoplosbaar in koud, tamelijk oplosbaar in kokend water en in alcohol.

Hij vond haar in watervrijen toestand zamengesteld uit:

koolstof	49,02.
waterstof	4,90.
zuurstof	35,06.
chlore	11,02.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LV, 63 en Annales de Chimie et de Physique, (3) XIV. 287.

en nam $C_{26} \left.\begin{matrix} H_{15} \\ Cl. \end{matrix}\right\} O_{14}$ als formule aan, welke ook de splitsing door bijtenden potasch, zuren en emulsine op eene voldoende wijze verklaart; onder de werking dezer ligchamen wordt zij gesplitst in *druivensuiker* en *chlorsalicylwaterstof*:

$$C_{26} \left.\begin{matrix} H_{15} \\ Cl \end{matrix}\right\} O_{14} + 2\,HO = C_{14} \left.\begin{matrix} H_{5} \\ Cl \end{matrix}\right\} O_{4}, + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

chlorhelicine. chlorsalicylwaterstof.

De gekristalliseerde stof ondergaat door verwarming een verlies van 3 % water, terwijl de geleiachtige massa volgens PIRIA meer water bevat dan de krystallen, zoodat de woorden van GERHARDT (1): „*La matière gélatineuse est anhydre*" blijkbaar onjuist zijn.

Door chlorgas in eene alcoholische oplossing van helicine te leiden, verkreeg PIRIA een korrelig praecipitaat van dezelfde zamenstelling als de zoo even beschouwde chlorhelicine, doch overigens verschillen deze ligchamen van elkaâr; want in water is de stof door alcohol bereid *niet* oplosbaar en in kokenden alcohol bijna onoplosbaar, en zij geeft met emulsine, zuren of alcaliën behandeld, noch suiker noch chlorsalicylwaterstof.

BROMHELICINE.

Dit ligchaam insgelijks door PIRIA in 1845 daargesteld, wordt even als het vorige bereid en bezit ook dezelfde eigenschappen. Het vormt eene gelatineuse stof, welke in watervrijen toestand een graauw wit amorph poeder is.

PIRIA vond haar zamengesteld uit:

koolstof 41,12.
waterstof 4,57.
zuurstof 33,60.
bromium 20,71.

en stelde als formule $C_{26} \left.\begin{matrix} H_{14} \\ Br. \end{matrix}\right\} O_{14} + 2$ aq.

Door verwarming op 100° verliest zij de twee aeq water.

(1) GERHARDT. Traité de Chimie Organique, III, 307.

BENZO-HELICINE of BENZOÏL-HELICINE.

PIRIA (1) maakte ons in 1852 met deze stof bekend en verkreeg haar door populine in haar tien- of twaalfvoudig gewigt salpeterzuur van 1,3 sp. gew. op te lossen en deze oplossing te laten krystalliseren. Hij noemde de dus verkregene krystallen benzo-helicine, omdat de stof beschouwd kan worden als helicine, waarin 1 aeq. waterstof vervangen is door 1 aeq. benzoëzuur, dus:

$$\left.\begin{matrix} C_{26} & H_{15} \\ & C_{14}\ H_5\ O_2 \end{matrix}\right\} O_{14} = C_{40}\ H_{20}\ O_{16}.$$

Wij zien dus, dat de verandering van populine in benzo-helicine eenvoudig eene dehydrogenatie is (vergelijk de formule der populine).

PIRIA gaf de volgende eigenschappen der benzohelicine op:

Zij wordt door emulsine niet ontleed, maar door zuren en alcaliën veranderd in *benzoëzuur*, *salicylwaterstof* en *druivensuiker:*

$C_{40}H_{20}O_{16}+4HO=C_{14}H_6O_4+C_{14}H_6O_4+C_{12}H_{12}O_{12}$
benzo-helicine benzoëzuur salicylwaterstof.

Door het koken met gebrande magnesia verandert zij zich in *helicine* en *benzoëzuur.*

HELICOÏDINE.

Den naam helicoïdine gaf PIRIA (2) in 1845 aan eene stof, welke hij toevallig bij het maken van helicine verkreeg door een slapper zuur op de salicine te laten werken, ten einde de vorming van anilotinezuur te verhinderen. In plaats van salpeterzuur van 1,161 sp. gew. gebruikt men salpeterzuur van 1,091 sp. gew. en na eenige

(1) Annales de Chimie et de Physique (3) XXXIV, 278.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LV, 63 en Annales de Chimie et de Physique, (3) XIV, 287.

dagen vindt men dan kleine krystallen van helicoïdine, die door afwassching met koud en krystallisatie uit kokend water gezuiverd worden.

Door de werking van zuren ontstaat uit dit ligchaam *salicylwaterstof*, *saliretine* en *druivensuiker*, terwijl er door emulsine *salicylwaterstof*, *saligenine* en *druivensuiker* gevormd worden.

Uit twee analyses leidde PIRIA de volgende zamenstellingen af;

koolstof	52,24	52,42.
waterstof	6,30	6,31.
zuurstof	41,46	41,27.

zoodat hij C_{52} H_{34} O_{28} + 3 aq als formule aannam, en men hare splitsing aldus kan voorstellen.

$C_{52}H_{34}C_{28}+4HO=C_{14}H_{6}O_{4}+C_{14}H_{8}O_{4}+2C_{12}H_{12}O_{12}$
helicoïdine salicylwaterstof saligenine

Bijtende potasch werkt even als de emulsine, waaruit volgt dat de helicoïdine geen mengsel van salicine en helicine kan zijn, want een zoodanig kunstmatig mengsel leverde bij behandeling met bijtenden potasch de ontledingsproducten der helicine, de salicine bleef onveranderd terug en er was niet de minste hoeveelheid saligenine te ontdekken.

In verband met de formules der salicine, saligenine en helicine mag men aannemen, dat de formule der helicoïdine, door PIRIA opgegeven, de ware is, daar zij overeenkomt met de gevonden procentische zamenstelling en ons rekenschap geeft van de ontleding door emulsine en zuren.

Ten overvloede bepaalde ik de hoeveelheid druivensuiker, welke bij de splitsing gevormd wordt, en hieruit kan ik zijne formule nog meer bevestigen.

Daartoe werd eene oplossing van 0,5 gram helicoïdine in 100 gram water bij eene oplossing van zuivere emulsine gevoegd, de vloeistof 48 uren aan eene temperatuur van 30° C. blootgesteld, daarop gekookt om de emulsine te coaguleren, eenigen tijd verwarmd om de salicylwaterstof uit te drijven, gefiltreerd, geschud met aether om de saligenine te verwijderen, een weinig uitgedampt en met water verdund tot op 200 c.c.

Voor 10 c.c. van het beschreven proefvocht van FEHLING waren 36 c.c. der suikerhoudende vloeistof noodig, zoodat uit 0,5 gram helicoïdine 0,277 gram of of 55,4 % druivensuiker verkregen werd, want:

36 : 200 = 0,05 : 0,277.

Volgens berekening moet men 60,3 % verkrijgen.

De helicoïdine voor mijn onderzoek gebezigd, bereidde ik op de volgende wijze: 30 gram salicine werd met 300 gram koud salpeterzuur van eene sterkte, zoo als door PIRIA is aanbevolen, in aanraking gebragt, doch na 24 uren was de salicine nog niet opgelost; daarom werd er nog 50 gram salpeterzuur bijgevoegd, doch het gelukte mij niet om de salicine, zelfs na bijvoeging van eene nog grootere hoeveelheid zuur, in een' opgelosten toestand te verkrijgen. Nogmaals werd 30 gram salicine met 300 gram koud salpeterzuur overgoten en nu een' geruimen tijd aan zich zelf overgelaten; de salicine bleef weder onopgelost, doch na 5 dagen was de poedervormige salicine gedeeltelijk in korrelige krystallen veranderd en na 8 dagen was al de salicine verdwenen en eene groote hoeveelheid korrelige krystallen had zich afgescheiden. Deze werden met koud water afgewasschen en twee malen uit kokend water gekrystalliseerd. Zij bezaten toen eene naaldvormige gedaante, waren volmaakt kleurloos en bezaten de eigenschappen door PIRIA van de helicoïdine opgegeven.

POPULINE OF BENZOÏL-SALICINE.

Toen BRACONNOT zich in 1830 bezig hield met het onderzoek van verschillende *Salix*- en *Populus*-soorten, ontdekte hij in de schors van *Populus tremula*, behalve *salicine*, een nieuw ligchaam, hetwelk hij *populine* noemde en in de bladeren van dezen boom in grootere hoeveelheid aanwezig vond.

Om haar te verkrijgen worden de bladeren met water uitgekookt en bij het afkooksel basisch azijnzuur loodoxyde gevoegd, waardoor er een geel nederslag ontstaat. Door uitdamping van het filtraat tot eene heldere siroop scheidt zich de populine als een krystallijn volumineus praecipitaat af, hetwelk in linnen sterk uitgeperst en met het honderd zeventigvoudig gewigt water verwarmd wordt, onder bijvoeging van dierlijke kool. Door de oplossing kokend te filtreren, krystalliseert de populine na bekoeling in witte zijdeachtige krystalletjes (1).

BRACONNOT schreef de volgende eigenschappen aan de populine toe.

Zij bezit een' zoeten smaak, heeft ongeveer 2000 deelen koud water en 80 deelen kokend water ter oplossing noodig en is iets oplosbaarder in kouden alcohol. Zij is zeer gemakkelijk oplosbaar in sterk koud azijnzuur en in koud salpeterzuur en kan uit deze oplossingen onveranderd worden nedergeslagen. Met phosphorzuur gedraagt zij zich even zoo, doch als dit zeer sterk is, wordt de populine in een harsachtig ligchaam veranderd.

Voor het overige gedragen zich de minerale zuren, meer of min verdund of verwarmd, even als met de salicine; zij veranderen haar in een wit harsachtig poeder, hetwelk identisch is met het product onder dezelfde omstandigheden uit salicine verkregen. Zij wordt door sterk zwavelzuur rood gekleurd en levert door verwarming met bijtende potasch zuringzuur.

Gedurende de drooge destillatie zwelt zij op en geeft een product van een olieachtig aanzien, hetwelk bij bekoeling krystallen afscheidt, welke alle eigenschappen van benzoëzuur bezitten. Zij verbindt zich niet met loodoxyde, ondergaat door chlore en iodium geene verandering, evenmin als door koken met water en phosphorus.

In 1852 onderzocht ook (2) PIRIA de populine en deze vond, dat de emulsine geene werking op haar uitoefent en zij beschouwd kan worden als eene groepering van *benzoëzuur*, *saligenine* en *druivensuiker*.

(1) Annales de Chimie et de Physique, XLIV, 311.

(2) Annales de Chimie et de Physique, (3) XXXIV, 278.

Met zure chromiumzure potasch en zwavelzuur verwarmd, levert zij eene groote hoeveelheid salicylwaterstof; met sterk salpeterzuur gekookt, vormt zij nitri-benzoëzuur, pikrinezuur en zuringzuur en bij het koken met slappe minerale zuren *bezoëzuur*, *saliretine* en *druivensuiker*.

Als formule voor de watervrije populine nam PIRIA $C_{40}\ H_{22}\ O_{16}$ aan en leidde haar af uit de vereeniging van gelijke aequivalenten benzoëzuur, saligenine en suiker met verlies van 4 aeq. water:

$$C_{40}H_{22}O_{16}+4HO=C_{14}H_6O_4+C_{14}H_8O_4+C_{12}H_{12}O_{12}$$
populine. benzoëzuur. saligenine.

In gekrystalliseerden toestand bevat zij 4 aeq. water, welke op eene temperatuur van 100° worden uitgedreven.

Men kan de populine ook beschouwen als eene verbinding van 1 molecule benzoëzuur met 1 molecule salicine minus 2 moleculen water.

$$C_{26}\ H_{18}\ O_{14} + C_{14}\ H_6\ O_4 - 2\,H\,O = C_{40}\ H_{22}\ O_{16}.$$
salicine. benzoëzuur. populine.

Door deze wijze van beschouwing geleid, trachtte PIRIA de populine in salicine te veranderen, hetgeen hem werkelijk gelukte door haar met barytwater te koken; na eenige oogenblikken verkreeg hij eene heldere vloeistof, welke na de afscheiding van den overvloed van baryt door koolzuurgas, niets bevatte dan benzoëzure baryt en salicine; de hoeveelheid verkregen benzoëzuur kwam overeen met de hoeveelheid, welke de formule der populine door berekening uit het laatstgenoemde schema moet opleveren. Wegens deze eigenschap noemde PIRIA de populine ook *benzoïl-salicine*.

$$C_{26} \left.\begin{matrix} H_{17} \\ C_{14}\ H_5\ O_2 \end{matrix}\right\} O_{14} + 4\ aq.$$

De allerbelangrijkste ontleding, die men door de werking van zuren op populine verkrijgt, stelt ons in staat om de verschijnselen, door BRACONNOT waargenomen, te verklaren; de hars, door sterk phosphorzuur verkregen, zal saliretine geweest zijn, terwijl de roode reactie van het zwavelzuur is toe te schrijven aan de gewone werking van het zuur op de door ontleding gevormde saliretine. Eveneens laat het zich zeer goed

verklaren, dat BRACCONNOT als een der producten van de drooge destillatie benzoëzuur verkreeg. Minder juist is de waarneming van BRACCONOT, dat zij met salpeterzuur onveranderd blijft, daar PIRIA waargenomen heeft, dat er dan *benzo-helicine* gevormd wordt.

In 1854 maakten BIOT en PASTEUR (1) bekend, dat de populine uit de watervrije alcoholische oplossing zich langzamerhand in naaldvormige krystallen afzet, die tot blaadjes aangroeijen, welke altijd door regte of kromme lijnen begrensd zijn, zonder een bepaald toppunt te bezitten.

Zij vonden, dat de populine het vlak van polarisatie links draait en (zoo men haar in gekrystalliseerden toestand beschouwt te bestaan uit 1 molecule benzoëzuur, 1 molecule salicine en 2 moleculen water), bijna even veel als zou moeten plaats hebben, zoo men het rotatievermogen alleen op rekening der salicine stelt, daar het benzoëzuur en water geen rotatievermogen bezitten.

De kunstmatige salicine uit de populine afgescheiden vertoonde hetzelfde rotatievermogen als door BOUCHARDAT voor de natuurlijke is gevonden.

In 1855 deelde PIRIA (2) nog de volgende eigenschappen der populine mede:

Zij is naauwelijks oplosbaar in aether, smelt op 180° tot eene kleurlooze vloeistof, welke bij bekoeling eene glasachtige gedaante verkrijgt. Met water, rottende kaas en koolzure kalk vormt zij, behalve andere producten, saligenine, melkzure en benzoëzure kalk.

100 deelen gekrystalliseerde populine leverden PIRIA door de behandeling met zuren 28,9 % benzoëzuur, terwijl men volgens berekening 28,64 % zou moeten verkrijgen. Door verwarming van populine in eene geslotene buis met eene alcoholische oplossing van ammonia verkrijgt men salicine, benzoëzuur aethyloxyde en benzamid. Gasvormige ammonia werkt zelfs op 150° niet op de populine.

Niettegenstaande geene directe analyses de waarheid van PIRIA's formule voor de populine hebben bewezen,

(1) Comptes rendus de l' Académie, XXXIV, 606.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCVI, 375.

zoo geloot ik toch, dat er niet in het minst aan hare juistheid kan getwijfeld worden, vooral met het oog op het verband, dat er tusschen de populine en de reeds behandelde stoffen bestaat.

Ook mij gelukte het uit de bladeren der *Populus tremula* de populine in volmaakt witte krystallen te verkrijgen. Zij werden daartoe met water uitgekookt, het afkooksel met basisch azijnzuur loodoxyde nedergeslagen, gefiltreerd, het filtraat met zwavelwaterstof ontleed, weder gefiltreerd en tot eene siroop uitgedampt. De siroop leverde na eenige dagen krystallen, welke moeijelijk van kleurstoffen te bevrijden waren; daarom beproefde ik om door middel van aether, chloroforme en benzol de populine uit de de siroopachtige vloeistof uit te trekken, doch met geene dezer stoffen werd het voorgestelde doel bereikt, zijnde de populine in allen bijna volkomen onoplosbaar. Azijnzuur aethyloxyde leverde mij een zeer gunstig resultaat, daar dit de eigenschap bezit de populine in tamelijke hoeveelheid op te lossen. Deze oplossing werd gekrystalliseerd, en de afgescheidene krystallen, door nogmaals in azijnzuur aethyloxyde op te lossen en na behandeling met kool te krystalliseren, volkomen zuiver verkregen.

Een GLUCOSID in de knoppen van POPULUS NIGRA en POPULUS DILATATA.

In 1857 vond WILHELM HALLWACHS (1) in de genoemde plantendeelen een nieuw glucosid en verkreeg het op de volgende wijze.

De knoppen worden met kalkwater uitgekookt, de alcalische vloeistof op eene zachte warmte tot op een derde deel uitgedampt en met zoutzuur sterk zuur gemaakt. Nadat de vloeistof eenige uren stil gestaan heeft, scheidt zich eene geelachtig bruine massa af, welke met water afgewasschen, in kokend water opge-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, CI, 372.

lost en kokend gefiltreerd wordt; het filtraat scheidt geelachtige krystallen af, welke met koud water afgewasschen en in kokend water opgelost worden. De kokende oplossing wordt met azijnzuur loodoxyde nedergeslagen en het in water gesuspendeerde nederslag door zwavelwaterstof ontleed; het nederslag wordt daarna met water uitgekookt en gefiltreerd, uit welk filtraat zich het glucosid in witte blaadjes afzet, die door herhaalde krystallisatie volkomen gezuiverd worden.

Deze krijstallen bezitten de volgende eigenschappen. Zij zijn wit, smakeloos, oplosbaar in 1998 deelen koud water en 44 deelen aether, gemakkelijk oplosbaar in warm water, alcohol en oplossingen van alcaliën; de waterige oplossingen reageren zuur. Zij smelten op 180° en worden op 200° ontleed. In sterk zwavelzuur zijn zij met eene stroogele kleur oplosbaar, welke carmozijnrood wordt bij aanwezigheid van een minimum salpeterzuur; door de werking van sterk salpeterzuur verkrijgt men pikrinezuur. Als men het glucosid verwarmt met verdund zoutzuur of met barytwater, zoo is er in de oplossing veel suiker aanwezig.

De procentische zamenstelling vond HALLWACHS aldus:

koolstof	62,560	62,440.
waterstof	5,799	5,949.
zuurstof	31,641	31,611.

Nadere onderzoekingen zijn omtrent deze stof nog niet bekend gemaakt.

SCHILLERSTOFF, BICOLORINE, POLYCHROM OF AESCULINE.

Reeds sedert lang heeft men waargenomen, dat aftreksels van verscheidene plantendeelen bij doorvallend licht eene gele, bij teruggekaatst licht eene violette of blaauwe kleur geven; dit verschijnsel is waarschijnlijk

het eerst bemerkt aan een aftreksel van het *lignum nephriticum* (1), later door FRISCHMANN aan het aftreksel van den bast der *wilde kastanje*, der gewone *esch* even als van sommige stukken *blaauw braziliaansch hout.* Met *rood sandelhout* en *quassiahout* verkreeg NOLDE een dergelijk verschijnsel. In 1785 vond RÉMMLER, bij het uitkoken van den bast der wilde kastanje met water en na uitdamping van het filtraat, dat de vloeistof den volgenden dag bijna geheel in gelei is veranderd, welke met water afgewasschen en in slappen alcohol opgelost eene vloeistof levert, die duidelijk de twee genoemde kleuren vertoont.

RAAB scheen van deze zaken onkundig te zijn geweest, daar hij het ligchaam, dat de twee kleuren voortbrengt, *schillerstoff* noemde en van de waarneming van REMMLER geen gewag maakte.

MARTIUS gaf het den naam van *bicolorine* en KASTNER dien van *polychrom.* RAAB gaf echter niet op, waaruit hij de zoogenaamde schillerstoff verkregen had, noch de wijze hoe; hij vermeldde enkel, dat men haar zuiver verkrijgen kan door bij hare geconcentreerde oplossing zwavelzuur koperoxyde te voegen en dit daarop te ontleden door koolzuren potasch, waardoor er koolzuur koperoxyde zal worden nedergeslagen, hetwelk de vreemde stoffen tot zich neemt, zoodat de gefiltreerde vloeistof kleurloos is.

In hoeverre uit de eigenschap der genoemde aftreksels om twee kleuren te vertoonen, de aanwezigheid van aesculine mag afgeleid worden, is nog onbekend.

MARTIUS verkreeg haar, door een aftreksel van den bast der wilde kastanje neder te slaan door azijnzuur loodoxyde en uit het filtraat het overvloedige loodoxyde te verwijderen.

Volgens ST. GEORGE is zij tamelijk zuiver te verkrijgen door het aftreksel van den genoemden bast door dierlijke kool te ontkleuren.

MINOR (2) bereidde de polychrom nagenoeg op de-

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XIV, 189.

(2) Archiv der Pharmacie v. BRANDES, XXXVIII, 130.

zelfde wijze als MARTIUS en vermeldde, dat zij oplosbaar is in 300 deelen koud water, 120 deelen absoluten alcohol, 100 deelen alcohol van 82 % en onoplosbaar is in aether en terpentijnolie.

In 1833 gaf KALKBRUNNER (1) de volgende methode op om haar te bereiden:

Het poeder van den bast der wilde kastanje wordt met het zesvoudig gewigt alcohol van 0,850 sp. gew. warm getrokken en gefiltreerd. De alcohol wordt van het filtraat tot op $\frac{1}{10}$ van zijn volumen afgedestilleerd, uit welk restant de schillerstoff, door KALKBRUNNER *aesculine* genoemd, zich na eenige dagen als witte krystallen afscheidt, welke men door afwassching met water van de aanhangende extractiefstoffen kan zuiveren. Een deel van deze stof in zestig deelen water opgelost is toereikend om aan eene groote hoeveelheid eener alcoholische vloeistof een' blaauwen weerschijn mede te deelen; alcoholische vloeistoffen behouden deze kleur zonder verandering, doch in waterige oplossingen wordt de aesculine langzamerhand ontleed. Door zwavel-, zout-, phosphor-, azijn-, wijnsteen- en barnsteenzuur wordt het dichroïsme dadelijk opgeheven, het komt echter door bijvoeging van alcaliën meestal weder te voorschijn. Door verdund salpeterzuur wordt de aesculine tot eene intensief gele vloeistof opgelost, welke door oververzadiging met bijtende potasch rood wordt.

In 1835 beproefde J. B. TROMMSDORFF (2) de methode van KALKBRUNNER, doch verkreeg op deze wijze de aesculine niet volkomen zuiver.

Daarom trachtte TROMMSDORFF haar op velerlei wijzen te bereiden en verkreeg door de volgende methode de beste uitkomst: Het poeder van den bast wordt met alcohol van 80 % kokend uitgetrokken, van de tinctuur een groot deel des alcohols afgedestilleerd en het overblijfsel aan vrijwillige verdamping overgelaten; de krystallen worden met ijskoud water afgewasschen en herhaalde malen uit aetherhoudenden alcohol gekrystalliseerd.

(1) Repertorium von BUCHNER, XLIV, 211.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XIV, 189.

De zuivere aesculine is volgens TROMMSDORFF bitter van smaak, reukeloos, oplosbaar in 12,66 deelen kokend water, en in 24 deelen kokenden alcohol van 0,798 sp. gew., bijna onoplosbaar in watervrijen aether. Eene oplossing van 1 deel in $1\frac{1}{2}$ millioen deelen water bezit nog de twee verschillende kleuren. De oplossing vertoont eene zure reactie. Door verhitting smelt de aesculine, en verspreidt den renk van verbrande suiker.

Zijn zoon HERMANN TROMMSDORFF bepaalde te gelijkertijd de zamenstelling en vond deze aldus:

koolstof	51,74	51,54	51,73.
waterstof	5,05	4,99	4,88.
zuurstof	43,21	43.47	43,39.

doch het juiste aequivalentgewigt konde hij niet bepalen, daar het hem niet gelukte eene vaste verbinding met eene basis daar te stellen.

In hetzelfde jaar dat TROMMSDORFF deze onderzoekingen deed, maakte JONAS (1) de volgende bereidingswijze der aesculine bekend, die echter niet boven die van TROMMSDORFF te verkiezen valt, daar zij zeer omslagtig is en vele voorzorgen vereischt.

Het waterig extract door uittrekking van den genoemden bast verkregen, wordt met alcohol van 75 % behandeld en de heldere alcoholische vloeistof tot extractsdikte uitgedampt; het extract wordt in ammonia opgelost en gefiltreerd, het filtraat met zwavelzuur zuur en door nieuwe bijvoeging van ammonia sterk alcalisch gemaakt; men zal dan een groot praecipitaat verkrijgen, zoo de hoeveelheid ammonia niet te veel is geweest, daar anders de aesculine weder wordt opgelost in de overvloedige ammonia. Men filtreert, lost den nederslag in ammonia op en herhaalt de bijvoeging van zuur en ammonia nog een of twee malen, totdat de vloeistof eene gele kleur bezit; na concentratie wordt de vloeistof door lijm nedergeslagen om het looizuur te verwijderen en *dadelijk* gefiltreerd, ten einde de afzonde-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XV, 266.

ring der aesculine te beletten, welke dan in het filtraat zal plaats hebben.

Als kenteekenen van zuiverheid vermeldde JONAS, dat de aesculine eene oplossing van goudchlorid niet troebel maakt en met ijzerzouten een groen neder-slag geeft.

In 1853 leverden ROCHLEDER en SCHWARZ (1) het bewijs, dat ook de aesculine door verwarming met verdund zwavelzuur of zoutzuur gesplitst wordt in *druivensuiker* en eene nieuwe stof door hen *aesculetine* genoemd.

Deze splitsing stelden zij door de volgende formule voor:

$$C_{42}\ H_{24}\ O_{26} = C_{18}\ H_{4}\ O_{6} + 2\ C_{12}\ H_{10}\ O_{10}.$$

aesculine. aesculetine.

Procentisch vonden zij haar zamengesteld uit:

koolstof	51,96	52,01	51,79
waterstof	5,39	5,27	5,04
zuurstof	42,65	42,72	43,17

Eenige maanden later maakten dezelfden geleerden bekend (2), dat de emulsine ook in staat is om de aesculine in aesculetine en suiker te splitsen. De zamenmenstelling der suiker vonden zij nu overeenkomende met de formule $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ en zijne hoeveelheid 70,7 %, zoodat zij de splitsing aldus voorstelden:

$$C_{42}\ H_{24}\ O_{26} + 6\ HO = C_{18}\ H_{6}\ O_{8} + 2\ C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

aesculine. aesculetine.

Deze formule voor de aesculine zoude overeenkomen met een gehalte van 74,4 % suiker.

Volgens ZWENGER, (3) die in 1854 de aesculine onderzocht, smelt zij op 160° onder verlies van water tot eene kleurlooze, doorzigtige massa, welke bij bekoeling eene amorphe stof vormt. Door verbranding in de lucht verspreidt zij den reuk van gebrande suiker, zoo als reeds door TROMMSDORFF was waargenomen. Door drooge destillatie verkrijgt men, behalve andere ontledingsproducten, een sublimaat van geel gekleurde aesculetine.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVII, 186.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVIII, 356.
(3) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 63.

ZWENGER vond de aesculine zamengesteld uit:

	op 100° gedroogd.			voorzigtig gesmolten
koolstof	49,42	49,44	49,49	51,98.
waterstof	5,11	5,04	5,22	4,63.
zuurstof	45,47	45,52	45,29	43,39.

waaruit hij de volgende formules afleidde:

watervrije aesculine $C_{76}\ H_{41}\ O_{47}$

gekrystallis. „ $C_{76}\ H_{41}\ O_{47} + 5$ aq.

Verhit men de gesmoltene aesculine op een horologieglas eenigen tijd boven haar smeltpunt, zoo neemt de massa eene geelachtige kleur aan en de krystallen die zich bij bekoeling vormen, bestaan uit aesculetine; door oplossing in water en ontleding van het loodzout (zie later bij aesculetine) met zwavelwaterstof verkrijgt men de aesculetine zuiver, terwijl de van het aesculetine loodoxyde afgefiltreerde vloeistof de ontledingsproducten van de druivensuiker bevat.

De splitsing wordt door ZWENGER aldus voorgesteld:

$$C_{76}\ H_{41}\ O_{47} = C_{64}\ H_{27}\ O_{33} + C_{12}\ H_{14}\ O_{14}.$$

gesmoltene aesculine. waterhoudende aesculetine.

In 1857 bepaalde ROCHLEDER (1) de hoeveelheid suiker, welke gedurende de ontleding van aesculine met verdund zwavelzuur of zoutzuur gevormd wordt, volgens de methode van FEHLING en vond, dat zij 52,09 — 52,70 % (zamengesteld volgens de formule $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$) bedraagt, waaruit hij met zekerheid meent te mogen afleiden, dat de formule der aesculine $C_{60}\ H_{33}\ O_{37}$ en die der aesculetine $C_{18}\ H_6\ O_8$ is.

De splitsing zouden wij ons dan op de volgende wijze moeten voorstellen:

$$C_{60}\ H_{33}\ O_{37} + 3\,H\,O = 2\,C_{18}\ H_6\ O_8 + 2\,C_{12}\,H_{12}O_{12}$$

aesculine. aesculetine.

Wat de hoeveelheid suiker aangaat door ROCHLEDER uit de aesculine verkregen en bepaald volgens de methode van FEHLING, zoo kan ik mij geene verklaring geven van het groote verschil tusschen het nu gevonden ge-

(1) Repertorium van BUCHNER, VI, heft 4 en 5.

halte (52,09 — 52,70 %) en dat door ROCHLEDER en SCHWARZ in 1853 gevonden (70,7 %) dus een verschil van ongeveer 18 %. Ik geloof aan het laatstgenoemde de voorkeur te moeten geven, daar het blijkt dat ROCHLEDER zelf zijne analyses omtrent het suikergehalte in 1853 door hem en SCHWARZ gedaan geen vertrouwen schenkt en zelfs de daarop gebaseerde formule der aesculine geheel verwerpt.

Met de formule van ZWENGER kan ik mij in het geheel niet vereenigen, daar zij volstrekt niet overeenkomt met de hoeveelheid suiker door ROCHLEDER en nog minder met die door ROCHLEDER en SCHWARZ verkregen, want uit zijne formule berekend zou zij slechts 20,61 % moeten bedragen, een gehalte, dat dus ongevees 31 % lager is dan het laagst gevondene.

De formule van ROCHLEDER stemt overeen met de hoeveelheid gevonden suiker, daar zij volgens berekening 52,25 % moet bedragen, waarom ik zijne formule als de juiste geloof te mogen aannemen; beide formulen, zoowel die van ZWENGER als van ROCHLEDER komen tamelijk goed met de gevondene procentische zamenstellingen overeen; volgens berekening zou de aesculine zamengesteld moeten zijn als volgt:

Formule van ROCHLEDER:

$C_{60}\ H_{33}\ O_{37}$	koolstof	52,25.
	waterstof	4,79.
	zuurstof	42,96.

Formule van ZWENGER:

$C_{76}\ H_{41}\ O_{47}$	koolstof	52,24.
	waterstof	4,69.
	zuurstof	43,07.

Volgens ROCHLEDER ondergaat de aesculine door de behandeling met barytwater oorspronkelijk eene dergelijke ontleding als met zuren, doch door het koken gaat de aesculetine onder opneming van water over in *aesculetinezuur*, waarvan het barytzout de formule BaO, $C_{18}\ H_{11}\ O_{13}$ zoude bezitten, terwijl de vorming van het zuur door ROCHLEDER in formule aldus werd voorgesteld:

$$C_{18} H_6 O_8 + 4 HO = C_{18} H_{10} O_{12}$$

aesculetine. watervrij. aesculetinezuur.

De druivensuiker gaat gedurende deze ontleding over in *glucinezuur*, daarna in *apoglucinezuur*.

AESCULETINE.

ROCHLEDER en SCHWARZ (1) bevonden in 1853, zoo als wij reeds vermeld hebben, dat de aesculine, door behandeling met verdund zwavelzuur, gesplitst wordt in druivensuiker en eene stof aesculetine genoemd.

Om haar te bereiden, kookten zij de aesculine met zoo veel water als noodig was om haar op te lossen en voegden bij deze oplossing $\frac{1}{8}$ van haar volumen aan zwavelzuurhydraat onder verwarming op een waterbad.

De oplsssing wordt daarbij langzamerhand geel van kleur en er zetten zich naaldvormige krystallen van aesculetine af, terwijl er in de moederloog suiker overblijft. De krystallen, welke zich in meerdere hoeveelheid afscheiden, als men de vloeistof eenigen tijd op eene temperatuur van 8° tot 10° laat staan, worden door oplossing in kokend water en ontkleuring door dierlijke kool gezuiverd.

Zuiver zijnde vormt de aesculetine flaauw geelachtige krystallen, welke in koud water zeer moeijelijk, in kokend water en kouden alcohol zeer weinig, in kokenden alcohol gemakkelijk oplosbaar zijn. Zij bezit de eigenschappen van een zwak zuur. Water met een weinig alcali lost haar gemakkelijk met eene gele kleur op. Als men haar oplost in weinig kokende ammonia, zoo scheidt zich bij bekoeling het ammoniakzout als citroengele blaadjes af, welke binnen eenige uren al de ammonia verliezen, zoodat de aesculetine bijna wit en scheikundig onveranderd terugblijft. Door verhitting smelt de aesculetine, wordt bruin en ontleed onder het

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVII, 186 en LXXXVIII, 356.

achterlaten van kool. De waterige oplossing wordt door ijzerchlorid donker groen gekleurd.

Op 100° gedroogd vonden ROCHLEDER en SCHWARZ haar zamengesteld uit:

koolstof	60,75	60,78	60,51.
waterstof	3,51	3,47	3,62.
zuurstof	35,74	35,75	35,87.

en gaven C_{18} H_6 O_8 als formule op.

ROCHLEDER en SCHWARZ stelden twee loodzouten daar, waarvan zij ook de zamenstelling bepaalden.

Door eene alcoholische oplossing van aesculetine met eene alcoholische oplossing van loodsuiker onder verwarming neder te slaan, verkregen zij een geel nederslag, hetwelk zij, na met kokenden alcohol afgewasschen en op 100° gedroogd te zijn, zamengesteld vonden uit:

koolstof	28,71.
waterstof	1,19.
zuurstof	12.44.
loodoxyde	57,66.

in formule 19 PbO, 10 C_{18} H_4 O_6.

Zij waren echter van meening, dat het zout oorspronkelijk zamengesteld zoude geweest zijn volgens de formule 2 PbO, C_{18} H_4 O_6, doch door het afwasschen loodoxyde zoude verloren hebben.

Door praecipitatie van waterige oplossingen verkregen zij een loodzout zamengesteld uit:

koolstof	27,95.
waterstof	2,17.
zuurstof	20,54.
loodoxyde	49,34.

en gaven daaraan de formule

$$5\,(2\ PO,\ C_{18}\ H_8\ O_{10}) + PbO,\ C_{13}\ H_8\ O_1\ .$$

ZWENGER (1) gaf in 1854 als doelmatigste methode om de aesculetine te verkrijgen, de volgende.

Men lost de aesculine onder verwarming in tamelijk geconcentreerd zoutzuur op en laat de oplossing eenigen tijd koken; de vloeistof stolt bij bekoeling tot eene

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 68.

krystallijne massa, welke uit bijna zuivere aesculetine bestaat. Men wascht de krystallen met koud water af, lost ze in kokenden alcohol op en slaat de alcoholische oplossing met loodsuiker neder. Het nederslag wordt met wijngeest, daarna met kokend water afgewasschen en in water gesuspendeerd zijnde door zwavelwaterstof ontleed. De van het zwavellood kokend afgefiltreerde oplossing levert bij bekoeling krystallen van aesculetine, die door nogmaals krystalliseren volkomen zuiver zijn.

Volgens ZWENGER is de aesculetine, in aether bijna onoplosbaar en de waterige kokende oplossing bezit, even als de oplossing der aesculine, twee kleuren, doch in eene mindere mate; door koolzure ammonia wordt het dichroïsme vermeerderd, door zuren opgeheven.

De aesculetine reduceert spoedig zilver uit eene warme oplossing van salpeterzuur zilveroxyde en desoxydeert het koperoxyde uit eene oplossing van koperoxyde in bijtenden potasch tot koperoxydule.

De groene kleur, welke zouten van ijzeroxyde aannemen door aesculetine, is zoo intensief, dat sporen van dit ligchaam op deze wijze zijn te ontdekken; zouten van ijzeroxydule geven geene verandering. De aesculetine wordt door verwarming met sterk zwavelzuur ontleed, door salpeterzuur in zuringzuur veranderd en is zonder ontleding in sterk zoutzuur oplosbaar. Op 100° gedroogd vond ZWENGER haar zamengesteld uit:

koolstof	60,65	60,76.
waterstof	3,53	3,44.
zuurstof	35,82	35,80.

en stelde als formule C_{64} H_{22} O_{28}.

Het waterverlies op 100° bedroeg van 6,64 tot 6,77 %, zoodat zij in gekrystalliseerden toestand zamengesteld zou zijn volgens de formule C_{64} H_{22} O_{28} + 5 aq. welke 6,66 % water vordert.

ZWENGER verkreeg door praecipitatie van aesculine met loodsuiker, zoowel in waterige als alcoholische oplossingen, dezelfde constante loodverbinding, hetgeen ROCHLEDER en SCHWARZ niet gelukte. Het loodzout, dat ZWENGER daarstelde, vond hij op 100° gedroogd zamengesteld uit:

koolstof	**28,41**	**28,36.**
waterstof	**1,18**	**1,26.**
zuurstof	**12,75**	**12,96.**
loodoxyde	57,66	57,42.

waarvoor hij de formule 7 PbO, C_{64} H_{15} O_{21} aannam, zoodat 7 aeq. water door 7 aeq. loodoxyde vervangen zijn.

In overeenstemming met de aangenomene formule van de aesculine, neem ik ook de formule van ROCHLEDER voor de aesculetine opgegeven als de juiste aan, welke volgens berekening voldoet aan de gevonden procentische zamenstelling; volgens berekening bestaat zij namelijk uit:

koolstof	60,67.
waterstof	3,37.
zuurstof	35,96.

ROCHLEDER (1) nam in 1857 aan, dat de aesculetine te beschouwen is als een ligchaam, waarin 1 aeq. H door 1 aeq. van het radicaal van het azijnzuur aldehyd gesubstitueerd is, dus $C_{14} \left.\begin{matrix} C_4 H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_8$.

ARTHANITINE (SALADIN) of CYCLAMINE (BUCHNER en HERBERGER).

In 1830 ontdekte SALADIN (2) in de *radix arthanitae* afkomstig van de *Cyclamen Europaeum* eene stof, welke hij *arthanitine* noemde. Hij verkreeg haar door het koude waterige aftreksel der wortelknollen door uitdamping te concentreren, de witachtige bezinksels af te scheiden, de heldere vloeistof tot extractsdikte uit te dampen en dit extract met alcohol uit te trekken. Het alcoholische aftreksel scheidde bij vrijwillige uitdamping kleine, witte kristallen van arthanitine af.

---

(1) Repertorium von BUCHNER, VI, heft 4 und 5.
(2) Journal de Chimie Médicale, VI, 417.

De eigenschappen, die SALADIN van dit ligchaam opgaf, zijn de volgende:

Zij is oplosbaar in alcohol en in 500 deelen water, onoplosbaar in aether, vette en aetherische olien, bezit een' bitteren smaak, veroorzaakt na inwendig gebruik stoelgang en neiging tot braken.

Zij wordt door sterk zwavelzuur violet gekleurd en door salpeterzuur ontleed onder de vorming van zuringzuur.

Hare oplossing bezit eene neutrale reactie, wordt niet veranderd door zoutzuur, iodzuur en organische zuren; zij wordt door galnotentinctuur sterk troebel, doch door de meeste metaaloxyden niet nedergeslagen.

Behalve in de wortels van de *Cyclamen europaeum.* vond SALADIN ook nog arthanitine in zeer geringe hoeveelheid in de wortels der *Primula veris*, *Anagallis arvensis* en *Limosella aquatica.*

De naam arthanitine werd in 1831 door BUCHNER en HERBERGER (1) in *cyclamine* veranderd, en volgens hunne opgave zou men door de volgende bereidingswijze een zuiverder product verkrijgen.

De versche wortelknollen worden met alcohol uitgetrokken, de alcohol door uitdamping verwijderd, de terugblijvende geleiachtige massa met aether en daarna met koud water behandeld. Het residu wordt met water gekookt, de vloeistof gefiltreerd, tot extract uitgedampt en dit extract met absoluten alcohol uitgetrokken. De alcoholische oplossing zet door langzame uitdamping geelachtige witte krystallen van cyclamine af, welke door herhaalde krystallisatie uit alcohol en behandeling met dierlijke kool gezuiverd worden.

De eigenschappen, die SALADIN vermeldde, werden door deze scheikundigen bevestigd gevonden. Wat den smaak betreft, merkten zij op, dat deze wel brandend en scherp, doch naauwelijks bitter is. De violette reactie met zwavelzuur heeft eerst na eenigen tijd plaats, zoo als later door DE LUCA werd opgegeven.

Aan verhitting blootgesteld wordt de cyclamine gemakkelijk ontleed.

(1) Repertorium für die Pharmac. v. BUCHNER, XXXVII, 36.

De luca (1) leverde in 1857 het bewijs, dat ook de cyclamine tot de glucosiden behoort en zijne bereidingswijze is zeer eenvoudig.

De gesneden wortelknollen worden met alcohol gedurende vijf en veertig dagen getrokken, en de vloeistof, na verwijdering van de grootste hoeveelheid alcohol, door middel van destillatie, aan vrijwillige uitdamping overgelaten. Na veertig dagen verkreeg hij eene witte, amorphe massa, welke met kouden alcohol afgewasschen en uit kokenden alcohol gekrystalliseerd werd.

Volgens de luca kan de cyclamine veel water opslorpen, vormt met weinig water eene gelei, is in meer water oplosbaar, welke oplossing als zeep schuimt en op 60° tot 75° gecoaguleerd wordt. Na bekoeling lost zich het coagulum binnen twee of drie dagen weder in de bovenstaande vloeistof op, en de vloeistof geeft dan door verwarming op nieuw een coagulum.

Hare waterige oplossing wordt door iodium niet gekleurd, door sublimaat niet, door galnotenzuur wel nedergeslagen, door biergist niet veranderd, doch door emulsine, evenals door zoutzuur, gesplitst onder vorming van *suiker;* deze verhouding tot zoutzuur verschilt dus met de waarneming van saladin. Met sterk zwavelzuur levert zij aanvankelijk eene gele kleur, welke eerst later violet wordt; de violette kleur verdwijnt door water en er zet zich daarbij een wit poeder af.

Met gesmolten potasch ontwikkelt zij waterstof, terwijl er een bijzonder in water weinig oplosbaar zuur gevormd wordt.

De cyclamine is oplosbaar in water, alcohol, glycerine, houtgeest en alcaliën en onoplosbaar in aether, zwavelkoolstof, chloroforme en terpentijnolie.

Hare waterige oplossing draait het polarisatievlak links.

De luca vond haar zamengesteld uit:

koolstof	54,55	54,54.
waterstof	9,11	9,12.
zuurstof	36,34	36,34.

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XXXI, 427.

Deze onderzoekingen zijn de eenige, welke tot heden over de cyclamine bekend zijn, er zijn dus nog nieuwe onderzoekingen noodig om hare formule te bepalen.

JALAPPAHARS.

Men onderscheidt de jalappahars in twee soorten, zijnde de eene afkomstig van den *knol*achtigen wortel van de *Convolvulus purga* WENDEROTH, ook genoemd *Ipomoea Schiedeana* ZUCCARINI, *Ipomoea purga* SCHLEIDEN, *Exogonium purga* BENTHAM (1) en *Ipomhia macroroeza*. De andere soort wordt verkregen uit de zoogenaamde jalappa*stelen* of den *pen*vormigen wortel van de *Convolvulus orizabensis* PELLETAN of *Hyomoea orizabensis* LEDANOIS. De thans gebruikelijke naam voor de eerste hars in zuiveren toestand is *convolvuline*, voor de tweede soort *jalappine*.

Om volmaakt witte jalappahars te verkrijgen, daartoe kan het voorschrift, door NATIVELLE (2) in 1842 opgegeven, dienen. Men kookt de klein gesnedene wortels met water uit, bevrijdt ze door uitpersen van water en herhaalt het uitpersen en uitkoken zoo lang, tot het water volkomen kleurloos blijft. Men kookt ze daarop driemaal met alcohol van 0,65 sp. gew. uit, trekt de alcoholische tincturen met een weinig dierlijke kool, filtreert en verwijdert den alcohol door destillatie, waardoor de hars volkomen wit terugblijft.

JALAPPINE (BUCHNER en HERBERGER) RHODEORETINE (KAYSER) of CONVOLVULINE (MAYER).

De eerste, die een tamelijk uitvoerig onderzoek

(1) Dr. OUDEMANS. Aanteek. op de Pharm. Neêrl. bl. 311.
(2) Journal de Pharmacie, (3) I, 228.

omtrent den jalappawortel in het werk stelde, was C. L. FÉLIX CADET DE GASSICOURT (1), die in 1817 de hars verkreeg uit den wortel van de *Convolvulus purga*, door hem genoemd *Ipomhia macroroeza* en vond, dat zij voor drie tiende deelen in aether oplosbaar is, welke oplossing door uitdamping een moeijelijk te droogen overschot geeft, hetwelk donker bruin van kleur, in dunne lagen doorzigtig, doch in grootere massa zwart en ondoorzigtig is, en door warmte gemakkelijk ontleed wordt onder het achterlaten van kool. Volgens DE GASSICOURT bezit het in aether onoplosbare deel eene meer harsachtige hoedanigheid, is door warmte gemakkelijk smeltbaar, in alcaliën oplosbaar, welke oplossing met een overvloed van zwavelzuur geen nederslag geeft, terwijl de oplossing in alcaliën van het in aether oplosbare deel met zwavelzuur wel een praecipitaat geeft.

TROMMSDORFF (2) kwam tot dergelijke uitkomten, doch volgens hem zoude slechts een tiende deel der hars in aether oplosbaar zijn.

GÖBEL (3) bepaalde de procentische zamenstelling der hars en vond haar aldus:

koolstof 36,62.
waterstof 9,47.
zuurstof 53,91.

Deze analyse stemt niet in het minst overeen met de later verrigte analyses, daar het koolstofgehalte veel te laag is gevonden, en waarschijnlijk toe te schrijven is aan onvolkomene verbranding of aan onzuiverheid der hars.

Volgens BUCHNER en HERBERGER (4) bestaat de jalappahars uit een basisch bestanddeel, dat zij *jalappine* noemden, verbonden met een harszuur. Om de jalappine te verkrijgen ontleedden zij eene alcoholische oplossing der hars met eene alcoholische oplossing van loodsuiker, filtreerden, voegden bij het filtraat water; losten het daardoor gevormd nederslag in alcohol op, verwarmden

(1) Journal de Pharmacie, III, 495.
(2) Neues Journal der Pharmacie, XXV, 193.
(3) Repertor. der Pharmacie v. BUCHNER, XI, 83.
(4) Repertor. der Pharmacie v. BUCHNER, XXXVII, 203.

de alcoholische oplossing met verdund zwavelzuur en voegden er loodoxydehydraat bij; de vloeistof, door filtratie van het zwavelzuur loodoxyde afgescheiden, werd tot droogwordens uitgedampt, in sterken alcohol opgelost en weder uitgedampt.

De teruggeblevene massa, die de jalappine vormde, vonden zij in water en aether onoplosbaar, in alcohol en sterk azijnzuur gemakkelijk, in zout–, phosphor– en salpeterzuur moeijelijker oplosbaar.

Kayser (1) leverde in 1844 een uitvoerig onderzoek van de jalappahars en gebruikte, even als de genoemde scheikundigen, den wortel van *Convolvulus purga*.

Om de hars te bereiden, wordt volgens kayser de wortel met alcohol van 80 % uitgetrokken; bij het aftreksel wordt water gevoegd, de alcohol afgedestilleerd, de afgescheidene hars met water uitgekookt en daarna in alcohol van dezelfde sterkte opgelost; deze oplossing wordt met dierlijke kool getrokken, gefiltreerd, met water vermengd, en door destillatie van den alcohol bevrijd. De afgescheiden hars wordt nogmaals met water uitgekookt en gedroogd. Aldus verkregen, bestaat zij uit twee ligchamen, het eene oplosbaar in aether, het andere deel onoplosbaar in aether en door kayser *rhodeoretine* genoemd. Om de rhodeoretine zuiver te verkrijgen, kookte kayser de drooge hars met aether uit, loste het terugblijvende in alcohol op en sloeg deze oplossing met aether neder.

Het gedroogd nederslag van rhodeoretine vertoonde volgens kayser de volgende eigenschappen.

Zij is bijna kleurloos, zonder reuk en smaak, in water en aether onoplosbaar, in alcohol gemakkelijk oplosbaar met eene flaauw zure reactie. Zij is in bijtende potasch of soda in de koude zeer weinig, door verwarming echter volkomen oplosbaar; zuren slaan uit deze oplossing de hars niet neder; eveneens is zij oplosbaar in sterke ammonia, azijnzuur en salpeterzuur.

Met sterk zwavelzuur neemt zij binnen twee minuten

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LI, 81.

eene schoone roode kleur aan, van daar de naam door KAYSER aan de hars gegeven.

Op platinablik verhit, smelt zij eerst en verbrandt daarna met eene heldere, roetgevende vlam.

Hij vond haar zamengesteld uit:

koolstof	56,06	55,87.
waterstof	7,94	7,89.
zuurstof	36,—	36,24.

KAYSER leidde uit de zamenstelling der verbindingen van zijne *hydrorhodeoretine* (zie dit ligchaam) met potasch en baryt en uit de zamenstelling der hydrorhodeoretine en rhodeoretine als formule voor de rhodeoretine af $C_{42} H_{35} O_{20}$.

Door zoutzuurgas in eene oplossing van rhodeoretine in absoluten alcohol te leiden, wordt zij gesplitst in *suiker* en eene stof door KAYSER *rhodeoretinol* genoemd:

$$C_{42} H_{35} O_{20} = C_{30} H_{23} O_{8} + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

rhodeoretine. rhodeoretinol.

Om de rhodeoretine volmaakt bevrijd van het in aether oplosbare deel te verkrijgen, loste MAYER (1) in 1852 de hars in absoluten alcohol op en praecipiteerde haar uit deze oplossing met aether, welke bewerking hij eenige malen herhaalde.

MAYER vond, dat zij op 141° week, op 150° vloeibaar en op 155° ontleed wordt. De verbranding geschiedde met chromiumzuur loodoxyde zoo moeijelijk, dat het MAYER niet mogelijk was juist overeenstemmende getallen voor de koolstof te verkrijgen.

Zijne analyses leverden hem de volgende resultaten:

	op 100° gedroogde hars.				op 150° gesmolten hars.	
koolstof	55,01	54,56	54,53	54,57.	54,86	55,21
waterstof	7,89	8,07	7,89	7,89.	8,04	8,—.
zuurstof	37,10	37,37	37,58	37,54.	37,10	36,79.

Als de rhodeoretine niet met aether gepraecipiteerd was, zoo vond MAYER de volgende verhouding:

koolstof 56,76. waterstof 8,16 en zuurstof 35,08.

zoo dat wij met MAYER kunnen aannemen, dat het

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXIII, 122.

verschil in koolstof in zijne analyses met die van KAYSER is toe te schrijven aan een gehalte van nog in aether oplosbare hars in de door KAYSER gebruikte rhodeoretine.

MAYER stelde als formules voor de op 100° gedroogde hars $C_{72} H_{60} O_{36}$ + aq. en de op 150° gesmoltene hars $C_{72} H_{60} O_{36}$ en hield de jalappine van BUCHNER en HERBERGER voor identisch met rhodeoretine, hetgeen mij ook aldus voorkomt door de eigenschap, die zij opgeven, om in aether onoplosbaar te zijn.

LAURENT (1) stelde in hetzelfde jaar als formule voor de rhodeoretine $C_{24} H_{20} O_{12}$, die hij verkreeg door de formule van MAYER door drie te deelen; evenzoo wijzigde hij de formules voor het rhodeoretinezuur en rhodeoretinolzuur (zie later).

De genoemde scheikundige stelde dien ten gevolge de vorming van rhodeoretinol, door MAYER *rhodeoretinolzuur* genoemd, door het volgende schema voor:

$$C_{24} H_{20} O_{12} + 3 HO = C_{12} H_{11} O_{3} + C_{12} H_{12} O_{12}.$$
rhodeoretine. rhodeoretinolzuur.

Naar aanleiding van den oorsprong des naams rhodeoretine, door KAYSER aldus genoemd, omdat zij door zwavelzuur rood gekleurd wordt, veranderde MAYER (2) in 1854 dezen naam in *convolvuline*, daar ook de hars uit den wortel der *Convolvulus orizabenzis* deze zelfde eigenschap bezit, aan welke laatste hars hij tot onderscheid den naam *jalappine* gaf.

Uitgaande van de groote overeenkomst tusschen de convolvuline en jalappine, kwam MAYER op het vermoeden, dat de formule der convolvuline homoloog zoude zijn met de formule der jalappine. Daarom onderwierp hij zijne formules aan eene revisie, te meer daar hij twijfel omtrent de waarheid voedde en stelde hij nu als formule voor de convolvuline $C_{62} H_{50} O_{32}$.

(1) Comptes rendus de l'Académie, XXXV, 379.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCII, 125.

HYDRORHODEORETINE (KAYSER), RHODEORETINEZUUR of CONVOLVULINEZUUR (MAYER).

Dit ligchaam is in 1844 het eerst bereid door KAYSER (1) op de volgende wijze. Men trekt rhodeoretine eenigen tijd met sterke ammonia, tot dat de hars zich volkomen opgelost heeft, bevrijdt de vloeistof door verwarming van ammonia, slaat haar neder met azijnzuur loodoxyde, wascht het nederslag met water af en ontleedt dit door zwavelwaterstofgas. De gefiltreerde vloeistof levert na uitdamping de hydrorhodeoretine, zijnde eene massa, welke in water, alcohol, alcaliën, koolzure alcaliën, azijnzuur en koud salpeterzuur oplosbaar, doch in aether onoplosbaar is, door zwavelzuur even als de rhodeoretine rood gekleurd wordt, en volgens KAYSER de volgende procentische zamenstelling heeft:

koolstof	54,65	54,79.
waterstof	8,29	8,47.
zuurstof	37,06	36,74.

zoo dat dit ligchaam zich, volgens KAYSER, slechts door 1aeq. water onderscheidt en hij dus als formule $C_{42} H_{36} O_{21}$ aannam.

MAYER (1) gaf in 1852 aan de hydrorhodeoretine den naam *rhodeoretinezuur* uithoofde van hare sterk zure eigenschappen en bereidde haar op de volgende wijze.

Zuivere rhodeoretine wordt onder verwarming in barytwater opgelost en de baryt door een geringen overvloed van zwavelzuur afgescheiden. Om den overvloed van het zuur te verwijderen, wordt de vloeistof, zonder vooraf gefiltreerd te zijn, geschud met koolzuur loodoxyde, alsdan gefiltreerd, uit het filtraat het lood door zwavelwaterstof verwijderd en de gefiltreerde kleurlooze vloeistof tot droogwordens uitgedampt.

Het bezit, zegt MAYER, de volgende eigenschappen: het wordt boven 100° week, smelt tusschen 100° en 120° en wordt boven deze temperatuur ontleed, is oplosbaar

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LI, 81.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXIII, 122.

in water en alcohol met eene zure reactie, onoplosbaar in aether. De waterige oplossing van het zuur wordt door geen neutraal metaalzout nedergeslagen, doch wel door basisch azijnzuur loodoxyde.

Uit de koolzure zouten van alcaliën, alcalische aarden en loodoxyde drijft het op kookhitte koolzuur uit.

Het bestaat volgens MAYER uit:

koolstof	52,44	52,61	52,48	52,89.
waterstof	7,93	8,04	7,87	7,82.
zuurstof	39,63	39,35	39,65	39,29.

waaruit hij, in overeenstemming met de zouten, waarover later zal gehandeld worden, als formule voor het rhodeoretinezuur $2\,HO$, $C_{72}\,H_{62}\,O_{38}$ afleidde.

Door de werking van verdund zoutzuur of van emulsine op het rhodeoretinezuur wordt er *rhodeoretinolzuur* en *suiker* gevormd.

$$C_{72}\,H_{64}\,O_{40} + 6HO = C_{36}\,H_{34}\,O_{10} + 3C_{12}\,H_{12}\,O_{12}.$$
rhodeoretinezuur. rhodeoretinolzuur.

Verdund koud salpeterzuur oefent dezelfde werking uit; is het zuur echter sterk of warm, zoo worden de suiker en het rhodeoretinolzuur ontleed en er vormen zich zuringzuur, eene niet krystalliseerbare stof en daarenboven een ligchaam, door MAYER *ipomiumzuur* genoemd, welke ontleding hij door de volgende formules voorstelde:

$$C_{72}H_{64}O_{40} + 24NO_5 = 3C_{10}H_9O_4 + 21C_2HO_4 + 16HO + 24\,NO.$$
rhodeoretinezuur. ipomiumzuur. zuringzuur.

$$C_{36}H_{34}O_{10} = 3\,C_{10}\,H_9\,O_4 + 3C_2\,HO_4 + 4\,HO + 6\,NO_2.$$
rhodeoretinolzuur. ipomiumzuur. zuringzuur.

In 1854 veranderde MAYER (1) den naam rhodeoretinezuur in *convolvulinezuur*, terwijl hij als nieuwe formule $3\,HO$, $C_{62}\,H_{50}\,O_{32}$ opgaf.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCII, 125.

VERBINDINGEN van CONVOLVULINEZUUR.

KAYSER (1) maakte ons in 1844 bekend met het ammonia-, potasch- en barytzout. Het *ammoniazout* werd door KAYSER bereid door eene zekere hoeveelheid hars met sterke ammonia te overgieten en daarmede eenigen tijd te laten trekken, tot dat de hars zich volkomen opgelost heeft. De vloeistof door verwarming van ammonia bevrijd en op een waterbad uitgedampt zijnde, levert het zout als eene bruine massa, welke in alcohol en in water gemakkelijk oplosbaar is.

De verbinding met *potasch* werd verkregen door eene oplossing van rhodeoretine in eene kokende oplossing van koolzure potasch op een waterbad uit te dampen en de drooge massa met absoluten alcohol uit te trekken, welke alleen de potaschverbinding oplossen en de overvloedige koolzure potasch zal achterlaten.

De alcoholische oplossing leverde door uitdamping een geelwit zout, dat in water gemakkelijk oplosbaar is, op 150° smelt, en volgens KAYSER aldus is zamengesteld:

koolstof	53,05	52,93.
waterstof	7,78	7,66.
zuurstof	35,81	36,05.
potasch	3,36	3,36.

Formule $KaO, 3\ C_{42}\ H_{36}\ O_{21}$.

De zamenstelling van dit zout drukte MAYER (2) in 1855 uit door de formule:

$$KaO, C_{62}\ H_{52}\ O_{34} + C_{62}\ H_{50}\ O_{32}.$$

KAYSER bereidde het *baryt*zout door barytwater met een overvloed eener oplossing van hydrorhodeoretine te verbinden en zoo lang op een waterbad te verwarmen tot de overvloedige baryt in koolzure baryt veranderd was en de vloeistof niet meer alcalisch reageerde; de gefiltreerde vloeistof op een waterbad uitgedampt zijnde, leverde een wit poeder, hetwelk in water en slappen alcohol oplosbaar, in absoluten alcohol onoplosbaar is en op 100° gedroogd de volgende zamenstelling bezit:

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LI, 81.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCV, 129.

koolstof	50,68	50,61.
waterstof	7,55	7,54.
zuurstof	34,14	34,22.
baryt	7,63	7,63.

waarvoor KAYSER de formule:

$BaO, 2\ C_{42}\ H_{36}\ O_{21}$ opgaf.

MAYER (1) nam in 1852 waar, dat eene kokende oplossing van koolzure potasch met convolvuline verzadigd zijnde, zelfs na een half uur gekookt te hebben, onveranderde convolvuline afscheidt door bijvoeging van water, van daar dat KAYSER te weinig potasch in zijne verbinding vond. Daarom gebruikte MAYER voor de bereiding van het potaschzout, convolvulinezuur in plaats van convolvuline en het aldus bereide zout tusschen 100 en 110° gedroogd, vond hij zamengesteld uit:

koolstof	50,48	50,48.
waterstof	7,55	7,55.
zuurstof	36,31	36,32.
potasch	5,66	5,65.

waarvoor hij destijds de formule $KaO,\ C_{72}\ H_{62}\ O_{38} + HO$ en in 1855 de formule $KaO,\ C_{62}\ H_{52}\ O_{34}$ aannam.

Een *zuur barijtzout*, dat in procentische zamenstelling overeenkomt met het zout van KAYSER, verkreeg MAYER door overvloedige convolvuline met barytwater te koken, de oplossing na filtratie met barytwater flaauw acalisch te maken, onder verwarming koolzuur in de vloeistof te leiden, de vloeistof te filtreren en tot droogwordens uit te dampen. Tusschen 100° en 110° gedroogd vond MAYER het zamengesteld uit:

koolstof	48,85	48,85.
waterstof	7,25	7,25.
zuurstof	35,07	35,26.
baryt	8,83	8,64.

Formule $BaO,\ C_{72}\ H_{62}\ O_{38} + HO$.

MAYER's formule in 1855 is $BaO,\ C_{62}\ H_{52}\ O_{34}$.

Het *neutrale barytzout* bereidde MAYER door convol-

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXIII, 122.

vuline met een overvloed van barytwater in aanraking te brengen, in de alcalische kokende vloeistof koolzuurgas te leiden en de gefiltreerde vloeistof op een waterbad uit te dampen.

Op 100° gedroogd bevat het:

koolstof	45,29	45,40	45,59.
waterstof	6,76	6,77	6,89.
zuurstof	31,81	31,76.	
baryt	16,14	16,07.	

Formule 2 BaO, C_{72} H_{62} O_{38}.

MAYER's formule in 1855

3 (2 BaO, C_{62} H_{51} O_{33}) + BaO, C_{62} H_{52} O_{34}.

Convolvulinezure *kalk* wordt volgens MAYER verkregen door convolvulinezuur met kalkmelk te koken, te filtreren, door de warme alcalische vloeistof koolzuurgas te leiden, nogmaals te filtreren en tot droogwordens uit te dampen, waarbij het zout als eene amorphe, gomachtige, flaauw geel gekleurde massa terugblijft, welke in water en alcohol gemakkelijk oplosbaar is en 6,17 — 6,20% kalk bevat.

MAYER nam voor dit ligchaam 2 CaO, C_{72} H_{62} O_{38} aan, welke zamenstelling men volgens MAYER's nieuwste formule zou kunnen uitdrukken door de formule 2 CaO, C_{62} H_{51} O_{33}, welke echter 7,5 % kalk vereischt.

RHODEORETINOL (KAYSER), RHODEORETINOLZUUR of CONVOLVULINOL (MAYER).

KAYSER (1) was weder de eerste die ons in 1844 met dit ligchaam bekend maakte. Hij bereidde het door rhodeoretine in absoluten alcohol op te lossen, en in deze oplossing zoo lang zoutzuur te leiden, tot dat er niet meer opgenomen werd; de oplossing liet hij tien dagen staan, voegde er water en daarna aether bij; de aether loste eene olieachtige vloeistof op, welke zich eerst door het water had afgescheiden. De aetherische oplossing met water afgewasschen zijnde om het zoutzuur te verwijderen, liet door uitdamping eene olieachtige vloeistof

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LI, 81.

achter, door KAYSER *rhodeoretinol* genoemd, en volgens hem zamengesteld uit:

koolstof 66,38.
waterstof 10,67.
zuurstof 22,95.

waarvoor hij de formule C_{30} H_{23} O_8 aannam. Bij deze ontleding vond hij gelijktijdig druivensuiker gevormd:

$$C_{42} H_{35} O_{20} = C_{30} H_{23} O_8 + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

rhodeoretine. rhodeoretinol.

terwijl hij vermoedde, dat de hydrorhodeoretine eene soortgelijke ontleding door zuren ondergaat, welk vermoeden tot zekerheid is gebragt door MAYER's onderzoekingen in 1852 (1). Deze kookte eene oplossing van 30 gram hydrorhodeoretine of convolvulinezuur in 300 gram water met 20 gram zwavelzuur, dat met 200 gram water verdund was. De ontleding begon spoedig, de vloeistof werd melkachtig en een geel olieachtig ligchaam scheidde zich af. De zure vloeistof bevatte eene geringe hoeveelheid van hetzelfde ligchaam opgelost, hetwelk zich door langzame afkoeling als fijne, witte krystalnaalden afzette. In plaats van rhodeoretinol sloeg MAYER voor deze stof den naam van *rhodeoretinolzuur* voor, uit hoofde van de sterk zure eigenschappen, die zij bezit en gaf er de volgende eigenschappen van op.

Uit verdunde waterige oplossingen scheidt het zuur zich wit krystallijn af, doch uit wijngeest of aether kan het niet gekrystalliseerd verkregen worden. Op een horologieglas gesmolten, vormt het door bekoeling eene krystallijne massa, welke onder 25° vast is, op 25° week wordt en tusschen 40° en 45° smelt. Op papier brengt het eene vetvlek te voorschijn en het deelt aan water den reuk van johannisbrood mede.

Het is in zuiver water moeijelijk, iets gemakkelijker oplosbaar in zuur bevattend water, zeer gemakkelijk oplosbaar in alcohol, weinig oplosbaar in aether. Met sterk zwavelzuur wordt het eerst geel, daarna rood en het berust juist op de vorming van het rhodeoretinol-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXIII, 123.

zuur, dat de rhodeoretine met zwavelzuur eene roode kleur geeft.

Mayer vond haar zamengesteld uit:

koolstof	65,56	65,38.
waterstof	10,70	10,72.
zuurstof	23,74	23,90.

en gaf $C_{36}\ H_{34}\ O_{10}$ als formule op.

Behalve door de werking van verdund zwavelzuur, wordt het convolvulinezuur eveneens door verdund zoutzuur en door emulsine gesplitst in rhodeoretinolzuur en druivensuiker door MAYER aldus voorgesteld:

$$C_{72}H_{64}O_{40} + 6HO = C_{36}H_{34}O_{10} + 3C_{12}H_{12}O_{12}$$

convolvuline- zuur. rhodeoretinol- zuur.

Salpeterzuur werkt op dezelfde wijze op het convolvulinezuur, doch door verwarming wordt ook het rhodeoretinolzuur ontleed, en er wordt, behalve zuringzuur en eene niet krystalliseerbare stof, *ipomiumzuur* gevormd, welke ontleding MAYER aldus voorstelde:

$$C_{36}H_{34}O_{10} = 3C_{10}H_9O_4 + 3C_2HO_4 + 4HO + 6NO_2.$$

rhodeoretinol- zuur. ipomiumzuur. zuring- zuur.

Laurent (1) gaf in 1852 als formule voor het zuur $C_{12}\ H_{11}\ O_3$ (even als de formule van de convolvuline en het convolvulinezuur verkregen, door MAYER's formules door drie te deelen met verwaarloozing der breuken).

De vorming van het rhodeoretinolzuur stelde hij dan voor door het schema:

$$C_{24}\ H_{20}\ O_{12} + 3\ HO = C_{12}\ H_{11}\ O_3 + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

convolvuline. rhodeoretinol- zuur.

en de verandering van het rhodeoretinolzuur door salpeterzuur aldus;

$$C_{12}H_{11}O_3 + O = C_{12}H_{11}O_4$$

$$-C_2\ H_2$$ dat in zuringzuur wordt veranderd.

$$C_{10}H_9\ O_4$$ ipomium of sebaciumzuur.

(1) Comptes rendus de l'Académie, XXXV, 879.

Indien het waar is, zoo als MAYER waarnam, dat er door de werking van salpeterzuur op het rhodeoretinolzuur behalve zuringzuur en ipomiumzuur nog eene niet krystalliseerbare stof gevormd wordt, dan is de formule, die hij aannam om de splitsing voor te stellen, onjuist, daar zij van de vorming dezer stof ons geene rekening geeft. Evenmin kan ons om dezelfde reden de formule van LAURENT voldoen; of LAURENT echter met de formule C_{12} H_{11} O_4 dit krystalliseerbare ligchaam bedoelde, is mij onbekend. Hoe dit ook zijn moge, zoo geloof ik toch, buiten aanmerking latende, dat ik mij met zijne formule van het rhodeoretinolzuur niet kan vereenigen om later te vermelden redenen, zijne voorstelling niet te mogen aannemen, daar hij geene gronden, om hare waarschijnlijkheid te bewijzen, aanvoerde.

Volgens LAURENT zoude het rhodeoretinolzuur tot de klasse der vette zuren behooren; hij stelde namelijk alle vette zuren voor als afleidingsproducten van koolwaterstoffen n CH, en bragt ze allen tot eene der volgende algemeene formules:

$n\ CH + O_2$	eenbasische
$n\ CH + O_3$	tweebasische
$n\ CH + O_3 - H$	eenbasische
$n\ CH + O_4 - H$	tweebasische

Het rhodeoretinolzuur zoude dus behooren tot de formule $n\ CH + O_3 - H$, want $12CH + O_3 - H = C_{12}H_{11}O_3$

Even als al de zuren van deze soort vormt zij, onder den invloed van salpeterzuur, een tweebasisch zuur behoorende tot de algemeene formule $n\ CH + O_4 - H$ want $10CH + O_4 - H = C_{10}\ H_9\ O_4$ = ipomiumzuur.

In 1854 veranderde MAYER (1) den naam rhodeoretinolzuur in *convolvulinol*, welke door behandeling met basses onder verlies van 1 aeq. water overgaat in *convolvulinolzuur;* zoo dat dan zijne in 1852 genoemde verbindingen van rhodeoretinolzuur niet als verbindingen van convolvulinol, doch werkelijk van convolvulinolzuur moeten beschouwd worden. MAYER (2) vond in 1855, dat

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCII, 125.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCV, 129.

het smeltpunt van de eigenlijke convolvulinol tusschen 38°,5 en 39° ligt en dat de oplossing slechts eene flaauwzure reactie bezit.

De ontledingen der convolvulinol komen met zijne vroegere ontledingen vrij goed overeen; nu vond hij:

koolstof	65,79	65,73.
waterstof	10,73	10,74.
zuurstof	23,48	23,53.

en gaf als formule $C_{26}\ H_{25}\ O_7$ op, zoo dat men zich hare vorming uit de convolvuline en het convolvulinezuur aldus moet voorstellen:

$$C_{62}\ H_{50}\ O_{32} + 11HO = C_{26}\ H_{25}\ O_7 + 3C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$
convolvuline convolvulinol.

$$C_{62}\ H_{53}\ O_{35} + 8HO = C_{26}\ H_{25}\ O_7 + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$
convolvulinezuur convolvulinol.

CONVOLVULINOLZUUR.

Wij zullen, ten einde de historische rangorde niet te verbreken, eerst de verbindingen van convolvulinolzuur met bases beschrijven, welke MAYER in 1852 als verbindingen van rhodeoretinolzuur of convolvulinol beschouwde. Destijds maakte hij (1) ons bekend met de verbindingen van baryt-, koper-, lood- en zilveroxyde en bereidde de eerste verbinding door barytwater te voegen bij de alcoholische oplossing der convolvulinol tot flaauw alcalische reactie, in de kokende vloeistof koolzuur te leien kokend te filtreren. Gedurende de bekoeling stolt dan de vloeistof tot eene krystallijne brij, welke door herhaalde krystallisatie uit alcohol gezuiverd wordt.

Het bereide zout is weinig oplosbaar in koud, veel gemakkelijker oplosbaar in kokend water en in alcohol.

MAYER vond het zamengesteld uit:

koolstof	53,96.
waterstof	8,40.
zuurstof	19,55.
baryt	18,09.

waarvoor hij de formule BaO, $C_{36}\ H_{33}\ O_9$ aannam.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXIII, 122.

De verbinding met *koperoxyde* wordt verkregen door neutrale rhodeoretinolzure ammonia (zijnde dus werkelijk convolvulinolzure ammonia) met azijnzuur koperoxyde neder te slaan, en het nederslag met water af te wasschen. Het gedroogd nederslag bezit eene blaauwgroene kleur, is onoplosbaar in water, bijna onoplosbaar in alcohol, smelt op 110°, vormt na bekoeling eene amorphe, donker groene glinsterende massa en bevat op 120° gedroogd,

koolstof	56,81.	
waterstof	9,06.	
zuurstof	18,51.	
koperoxyde	15,62.	15,53.

De zamenstelling van dit zout werd door MAYER uitgedrukt door de formule $3\ CuO,\ 2\ C_{36}\ H_{33}\ O_9$.

In een *lood*zout, verkregen door het neêrslaan van neutraal azijnzuur loodoxyde met rhodeoretinolzure ammonia, vond MAYER 33,89 en 33,82 % loodoxyde, door hem in formule aldus voorgesteld $3\ PbO,\ 2\ C_{36}\ H_{33}\ O_9$

Het *zilver*zout wordt zeer spoedig ontleed en gevormd door het neutrale ammoniazout met salpeterzuur zilveroxyde neder te slaan. Het bevat 25,61 — 26 % oxyde: in formule.

$$Ag\ O,\ C_{36}\ H_{33}\ O_9.$$

In 1855 kwam MAYER (1) tot de overtuiging, dat in de ligchamen, die hij tot nu toe beschouwd had als verbindingen van rhodeoretinolzuur met bases, *geen* rhodeoretinolzuur aanwezig is, doch dat dit zuur in deze verbindingen water verliest, aan welk nieuw ligchaam hij den naam van *convolvulinolzuur* gaf. Het eigenlijke convolvulinolzuur, uit de genoemde verbindingen met bases afgescheiden, smelt eerst tusschen 42° en 42°,5 en bezit eene veel zuurdere reactie dan de convolvulinol of het rhodeoretinolzuur.

De zamenstelling, die MAYER voor het zuur vond, was

koolstof	68,53.
waterstof	10,76.
zuurstof	20,71.

terwijl hij als formule aannam $C_{26}\ H_{24}\ O_6$.

MAYER gaf te gelijkertijd eene verbeterde bereidings-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCV, 129.

wijze van het barytzout, daarin bestaande, dat eene warme oplossing van convolvulinol bij verwarmd barytwater werd gevoegd en kokend gefiltreerd, nadat de alcalische vloeistof eenigen tijd gekookt had; het zout, hetwelk gedurende de bekoeling krystalliseert, vond hij zamengesteld uit:

koolstof	51,15	
waterstof	8,25.	
zuurstof	15,52.	
baryt	25,08.	25,29.

Formule $BaO, C_{26} H_{23} O_5 + aq.$

In het *koperzout* verkregen door het neêrslaan van het neutrale ammoniazout met eene oplossing van azijnzuur koperoxyde, welke vrij azijnzuur bevatte, vond hij slechts 14,53 % koperoxyde en schreef hij het gehalte van 15,53 %, in 1852 gevonden, toe aan het bevatten van basisch zout.

Aan dit zout gaf hij thans de formule:

$$CuO, C_{26} H_{23} O_5 + aq.$$

en aan het *loodzout*:

$$PbO, C_{26} H_{23} O_5.$$

Wij gelooven de laatste formules door MAYER voor deze verschillende ligchamen opgegeven voor de beste te mogen houden; de formule voor de rhodeoretine, die KAYSER aannam, is onjuist, daar de rhodeoretine voor zijne analyses gebezigd niet volkomen bevrijd was van in aether oplosbare hars; evenmin kunnen wij KAYSER's ontledingen van de hydrorhodeoretine en dus ook niet zijne formule, voor dit ligchaam opgegeven, aannemen, daar zij te veel verschillen met die van MAYER, zijnde zulks een gevolg van de onzuiverheid der gebruikte rhodeoretine.

De formules door LAURENT voorgesteld zijn niet aannemelijk, daar zij enkel afgeleid zijn uit de oude formules van MAYER, en deze door MAYER zelf verworpen zijn, omdat hij de naauwkeurigheid betwijfelde.

Ik geloof echter niet bepaald te mogen beslissen, dat MAYER's formules de ware zijn; zij voldoen wel aan de gevondene procentische zamenstellingen, maar om allen twijfel daaromtrent weg te nemen is het noodig de hoeveelheid suiker te bepalen, welke bij de splitsing van de

convolvuline en het convolvulinezuur gevormd wordt, waarvan wij door MAYER geen gewag vinden gemaakt. (zie verder hieromtrent op bl. 75).

PARARHODEORETINE (KAYSER) of JALAPPINE (MAYER).

In 1840 leverde JOHNSTON (1) een onderzoek van den wortel der *Convolvulus orizabensis*; hij trok dezen met kouden alcohol, dampte het aftreksel tot droogwordens uit en verkreeg op deze wijze eene massa, waarvan $\frac{2}{3}$ in kokend water oplosbaar was, terwijl $\frac{1}{3}$ terugbleef, hetwelk in aether volkomen oploste. De hars door uitdamping der aetherische oplossing verkregen en op 93° C. gedroogd leverde door verbranding de volgende uitkomsten aan JOHNSTON:

koolstof	55,76		56,38	56,65.
waterstof	8,24	8,16	8,58	8,40.
zuurstof	36,—		35,04	34,95.

Hij stelde, dat de formules van alle harsen 40 aeq. koolstof bevatten en nam voor deze hars de formule $C_{40}\ H_{34}\ O_{18}$ aan.

Wij zijn echter nog te weinig met de natuur der harsen bekend om de beschouwing van JOHNSTON te mogen deelen.

KAYSER (2) gaf in 1844 aan deze hars den naam van *pararhodeoretine*, welke zich van de rhodeoretine onderscheidt door hare volkomene oplosbaarheid in aether en daarin dat hare oplossing in bijtende of koolzure alcaliën door zuren *wel* wordt nedergeslagen. Door sterk zwavelzuur wordt zij, even als de rhodeoretine, purperrood gekleurd; zij smelt gedurende de verhitting op platinablik en verbrandt met eene roetgevende vlam.

---

(1) Philosophical Magazine, XVII, 147.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LI, 81.

KAYSER vond haar zamengesteld uit

koolstof	58,09	58,16.
waterstof	8,01	8,13.
zuurstof	33,90	33,71.

en gaf daarvoor de formule C_{42} H_{34} O_{18}, welke men niet kan aannemen, daar zij enkel uit de procentische zamenstelling is afgeleid.

In 1855 leverde MAYER (1) een uitvoerig onderzoek van den wortel der *Convolvulus orizabensis* en deze noemde de hars daaruit verkregen *jalappine.*

De genoemde scheikundige stelde de jalappine op de volgende wijze daar.

De ruwe hars wordt in eene tamelijk groote hoeveelheid alcohol opgelost, de oplossing met water vermengd, tot dat de vloeistof troebel begint te worden, en daarop met houtskool gekookt; het filtraat wordt nogmaals met houtskool gekookt en ontleed met eene oplossing van azijnzuur loodoxyde en een weinig ammonia, zoo lang als er nog een nederslag ontstaat. De overvloed van loodzout wordt uit het filtraat door zwavelwaterstof verwijderd, de vloeistof gefiltreerd, de alcohol uit het filtraat door destillatie verwijderd, de terugblijvende hars herhaalde malen met kokend water gekneed, opgelost in zuiveren aether en de aetherische oplossing tot droogwordens uitgedampt, waarbij de hars wit, reuk- en smakeloos terugblijft.

Echter is de jalappine op deze wijze verkregen nog niet volkomen zuiver, doch bevat steeds sporen van een vlug zuur, waarvan de reuk eerst te bemerken is door de verandering van jalappine in jalappinezuur, doch het is zeer moeijelijk om haar hiervan volkomen te bevrijden. MAYER gaf de volgende eigenschappen der jalappine op.

Zij is in gekrystalliseerden toestand niet te verkrijgen, is in dunne lagen doorzigtig en kleurloos, in watervrijen toestand op 100° broos. Boven 100° smelt zij tot eene gele, heldere, reuk- en smakelooze vloeistof. Zij is in water zeer weinig, in alcohol zeer gemakkelijk

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCV, 129.

oplosbaar met eene flaauw zure reactie; verder oplosbaar in aether, houtgeest, benzol, terpentijnolie, oplosbaar in kaustieke alcaliën en alcalische aarden onder verandering der jalappine in jalappinezuur.

MAYER vond haar zamengesteld uit:

koolstof	56,37	56,50	56.71	56,73	56,56	56,53	56,27.
waterstof	8,21	8,22	8,21	8,32	8.15	8,11	8,08.
zuurstof	35,42	35,28	35,08	34,95	35,29	35,36	35,65.

en nam als formule $C_{68}\ H_{56}\ O_{32}$ aan.

Zij is in azijnzuur zonder ontleding oplosbaar; door verwarming met verdund zoutzuur en salpeterzuur wordt zij gesplitst in *jalappinol* en *suiker*, welke ligchamen door het salpeterzuur verder ontleed worden in ipomiumzuur en zuringzuur.

De splitsing kan men zich dus voorstellen:

$$\underbrace{C_{68}\ H_{56}\ O_{32}}_{\text{jalappine}} + 11HO = \underbrace{C_{32}\ H_{31}\ O_{7}}_{\text{jalappinol.}} + 3C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

Door sterk zwavelzuur wordt zij rood gekleurd en op platinablik verhit smelt zij tot eene heldere vloeistof en verbrandt met eene heldere roetgevende vlam.

JALAPPINEZUUR.

Dit zuur wordt door MAYER verkregen door jalappine met barytwater te koken, tot dat al de hars opgelost is en zuren geen praecipitaat meer in de vloeistof voortbrengen. Na bekoeling wordt de baryt door zwavelzuur, het overvloedige zwavelzuur door loodoxydehydraat en na filtratie het loodoxyde door zwavelwaterstof verwijderd. Als de vloeistof met het zwavellood gekookt heeft, dan wordt er een kleurloos filtraat verkregen, hetwelk aan destillatie onderworpen wordt. Op het einde der destillatie gaat er eene zure vloeistof over en de destillatie wordt onder bijvoeging van water zoo lang voortgezet, tot dat het destillaat geene organische stoffen meer bevat. De in de retort terugblijvende siroop bevat jalappinezuur en jalappinolzuur, welke ligchamen door krystallisatie van elkaâr verwijderd worden, daar alleen het laatstgenoemde zuur gekrystalliseerd verkregen kan wor-

den. De vloeistof, door krystallisatie van jalappinolzuur bevrijd, wordt door behandeling met dierlijke kool, koken met loodoxydehydraat en ontleding van het loodzout door zwavelwaterstof gezuiverd en na filtratie tot droogwordens uitgedampt.

Het jalappinezuur is niet krystalliseerbaar, flaauw geel van kleur, doorschijnend, broos en zeer hygroscopisch.

Op 100° gedroogd, vond MAYER het zamengesteld uit:

koolstof	54,37	54,38	54,44	54,24	54,22	54,60.
waterstof	8,51	8,29	8,27	8,29	8,37	8,30.
zuurstof	37,12	37,33	37,29	37,47	37,41	37,10.

en stelde als formule 3 HO, C_{68} H_{56} O_{32}.

Boven 100° wordt het jalappinezuur week, smelt op 120°, is oplosbaar in water, alcohol en aether, vormt met salpeterzuur, even als de jalappine, ipomiumzuur en zuringzuur en wordt ook door slappe minerale zuren gesplitst in *jalappinol* en *suiker*:

C_{68} H_{59} O_{35} + 8 HO = C_{32} H_{31} O_{7}+3 C_{12} H_{12} O_{12}
jalappinezuur. jalappinol.

Neutrale metaalzouten brengen in de waterige oplossing van het vrije zuur, noch in die van eene neutrale alcaliverbinding, een praecipitaat voort, alleen is dit wel het geval met basische loodzouten. Uit de koolzure zouten van alcaliën en aarden drijft het zuur koolzuur uit.

Het zuur vormt met bases drieërlei zouten, zoo dat 1, 2 of 3 aeq. water door even veel aeq. bases worden vervangen.

De vorming dezer verschillende zouten hangt af van de verhouding tusschen het zuur en de basis en den tijd, gedurende welken zij op elkaâr werken.

Zoo verkreeg MAYER drie barytzouten, waarvoor hij de volgende formules opgaf:

BaO, 2 HO,$C_{68}$$H_{56}$$O_{32}$

3 BaO,$C_{68}$$H_{56}$$O_{32}$.

3(BaO, 2 HO,$C_{68}$$H_{56}$$O_{32}$) + 2 BaO, HO, C_{68} H_{56} O_{32}.

Met loodoxyde gelukte het hem niet om constante verbindingen te vormen.

JALAPPINOL.

Dit ligchaam is een der producten, waarin jalappine en jalappinezuur gesplitst worden door minerale zuren, terwijl het andere product suiker is. Zoo als reeds gezegd is, werd het in 1855 het eerst bereid door MAYER, die de volgende methode als de beste opgaf.

Men voegt bij eene geconcentreerde, waterige oplossing van jalappinezuur de helft van haar volumen sterk rookend zoutzuur en wascht na zes of acht dagen de gevormde brij met koud water af, smelt haar twee of drie malen in warm water, om ze van zoutzuur, suiker en onveranderd jalappinezuur te bevrijden. Door oplossing in alcohol, ontkleuring met dierlijke kool en krystallisatie verkrijgt men haar zuiver.

Zij is onoplosbaar in koud, zeer weinig oplosbaar in kokend water, gemakkelijk oplosbaar in alcohol en aether, wit van kleur en op 62° smeltbaar.

MAYER vond haar zamengesteld uit:

koolstof	68,78	68,77	68,51	68,65	68,56.
waterstof	11,52	11,55	11,25	11,21	11,13.
zuurstof	19,70	19,68	20,24	20,14	20,31.

en gaf er de formule C_{32} H_{31} O_7 aan.

JALAPPINOLZUUR.

Het jalappinolzuur wordt uit jalappine en jalappinezuur door de werking van smeltende bijtende alcaliën verkregen. Gedurende deze reactie worden de beide ligchamen gesplitst, even als door minerale zuren, het alcali bewerkt echter daarenboven eene verdere ontleding, zoo dat men jalappinolzuur en onder ontwikkeling van waterstof zuringzuur verkrijgt. Om het zuur te bereiden, slaat men volgens MAYER dezen weg in.

Bijtende soda wordt onder bijvoeging van $\frac{1}{8}$ deel water in een zilveren schaal gesmolten en daarbij kleine hoeveelheden jalappinezuur gevoegd. De massa blaast sterk op en ontwikkelt waterstofgas. Nadat men er eene

zekere hoeveelheid jalappine bij tusschenpoozen heeft bijgevoegd, verhit men onder bestendig omroeren, tot er geene gasontwikkeling meer plaats heeft. Een groote overvloed van soda is noodig om de bewerking te doen gelukken. Men overgiet nù den inhoud der schaal met eene tamelijke hoeveelheid water en neutraliseert het grootste deel van het alcali door zuren. Na verloop van eenige uren scheidt zich een sodazout in witte krystallen af (1). Het zout wordt, na afwassching, in warm water met een weinig zuur gesmolten en zulks meermalen, doch ten laatste zonder bijvoeging van zuur, herhaald. Daarop wordt de stof in alcohol opgelost, met kool behandeld, en de oplossing na eenige uitdamping met veel water vermengd, waardoor zich door bekoeling op de oppervlakte eene witte, krystallijne laag van jalappinolzuur afzondert.

Het jalappinolzuur is op de gewone temperatuur hard, wit, smelt op 64°—64°,5, krystalliseert uit wijngeest en aether en reageert daarin opgelost zuur; het is reukeloos, brengt op papier eene vetvlek voort en is ligter dan water.

Mayer vond het zamengesteld uit:

koolstof	70,87	71,13	71,07	71,11	70,76	71,14.
waterstof	11,38	11,48	11,55	11,54	11,32	11,43.
zuurstof	17,75	17,39	17,38	17,35	17,92	17,43.

en gaf daarvoor de formule C_{32} H_{30} O_6.

VERBINDINGEN van het JALAPPINOLZUUR.

Jalappinolzure potasch wordt bereid door eene verdunde waterige oplossing van bijtende potasch te koken en er jalappinol bij te voegen. Bij eene zekere concentratie stolt de vloeistof na bekoeling tot eene krystalbrij, welke na afwassching met water en krystallisatie uit water of wijngeest gezuiverd wordt.

(1) Mayer geeft in de Annalen der Chemie und Pharmacie XCV, p. 160 op: „*Es scheidet sich im Verlaufe weniger Stunden ein Kalisalz* etc., dit moet klaarblijkelijk zijn: *Natronsalz*.

Het zout krystalliseert in witte naalden, is oplosbaar in water en wijngeest en zonder ontleding smeltbaar door verhitting.

De zamenstelling van het zout werd door MAYER niet bepaald.

Jalappinolzuur ammoniumoxyde. Als de oplossing van jalappinol of jalappinolzuur in ammonia door uitdamping geconcentreerd wordt, dan scheidt het zout zich bij bekoeling in lange kleurlooze naalden af.

Het zout bevat 4,25 % ammoniumoxyde, waaruit MAYER de formule

$$H_4 NO, C_{32} H_{29} O_5 + HO, C_{32} H_{29} O_5$$

afleidde, welke 4,66 % vordert.

Jalappinolzure baryt. Dit zout is te verkrijgen door jalappinolzure ammonia met chlorbarium neder te slaan en het nederslag nogmaals te laten krystalliseren. Eveneens verkrijgt men hetzelfde zout, door eene warme oplossing van jalappinol of jalappinolzuur bij verwarmd barytwater te voegen, de alcalisch reagerende vloeistof eenige minuten te koken en kokend te filtreren; gedurende de bekoeling krystalliseert het zout in witte naalden.

Op 120° gedroogd vond MAYER het zout zamengesteld uit:

koolstof	56,23	56,74	56,52	56,49.		
waterstof	8,98	9,06	8,82	8,81.		
zuurstof	12,46	11,97	12,39.			
baryt	22,33	22,23	22,27		22,45	22,74

waaruit hij de formule BaO, $C_{32} H_{29} O_5$ afleidde.

De jalappinolzure baryt is moeijelijk oplosbaar in kokend water, bijna onoplosbaar in koud water, het gemakkelijkst in kokenden slappen alcohol oplosbaar.

Jalappinolzuur koperoxyde. Deze verbinding wordt verkregen door eene zwak alcalisch reagerende oplossing van jalappinolzure ammonia met azijnzuur koperoxyde neder te slaan, het nederslag met water af te wasschen en op 100° te droogen.

Het zout is amorph, donker blaauwgroen van kleur, onoplosbaar in water en nagenoeg onoplosbaar in alcohol.

MAYER vond er 18,75 % koperoxyde in, zoo dat hij de zamenstelling uitdrukte door de formule

$$2\,(CuO,\ C_{32}\ H_{28}\ O_{5}) + CuO,\ HO,$$

welke 18,24 % koper vereischt. Door een geringen overvloed van ammonia was er blijkbaar een basisch zout ontstaan.

Jalappinolzuur loodoxyde. MAYER verkreeg dit ligchaam door eene alcoholische oplossing van jalappinolzuur, na bijvoeging van eenige druppels ammonia, met loodsuiker neder te slaan, het wit amorph nederslag eerst met slappen alcohol, dan met water af te wasschen en op ongeveer 120° te droogen.

Dus bereid vond MAYER er 29,85 en 29,77 % loodoxyde in aanwezig, waaruit hij de formule $PbO,C_{32}H_{29}O_{5}$ afleidde.

VORMING van een GLUCOSID.

MAYER bemerkte, dat na de behandeling van jalappine en jalappinezuur met zoutzuur de vloeistof, behalve jalappinol en suiker, nog eene derde stof bevat, welke, met verdunde minerale zuren gekookt, *jalappinol* en *suiker*, met bijtende potasch, jalappinolzuur en zuringzuur onder ontwikkeling van waterstof, met salpeterzuur, ipomiumzuur en zuringzuur levert en zich dus even als het jalappinezuur gedraagt.

Om dit nieuwe ligchaam te isoleren kookt men de ruwe jalappinol met barytwater, filtreert na bekoeling de jalappinolzure baryt af en dampt voorzigtig uit. Daarbij scheidt zich het barytzout van dit ligchaam af, hetwelk door herhaalde krystallisatie uit water gezuiverd wordt. Alsdan wordt het in kokend water opgelost en met azijnzuur ontleed, zoo dat door bekoeling het nieuwe glucosid in lange, dunne naalden krystalliseert. Door herhaalde krystallisatie uit kokend water, onder bijvoeging van eenige druppels azijnzuur, wordt zij van baryt volkomen bevrijd.

Zij is weinig oplosbaar in koud, beter oplosbaar in

kokend water, gemakkelijk oplosbaar in alcohol en aether; is wit van kleur, reukeloos, bezit een flaauw zure reactie, smelt onder 80° en werd door MAYER zamengesteld bevonden uit:

koolstof	56,44.
waterstof	8,79.
zuurstof	34,77.

Het barytzout op 100° gedroogd vond hij zamengesteld uit:

koolstof	50,59	50,53.				
waterstof	7,51	7,42.				
zuurstof	30,03.					
baryt	11,87		11,42	11,65	11,76	11,82.

Dit glucosid werd door MAYER beschouwd als een intermediair product, ontstaan door de werking van minerale zuren op het jalappinezuur, want uit de procentische zamenstelling van de stof zelf en die van hare verbinding leidde hij de formule $C_{56}\ H_{50}\ O_{26}$ (voor de barytverbinding $BaO,\ C_{56}\ H_{49}\ O_{25}$) af, die men kan aannemen te bestaan uit $C_{32}H_{29}O_{5}+2C_{12}H_{10}O_{10}+HO$; het jalappinezuur beschouwende als $C_{32}H_{29}O_{5}+3C_{12}H_{10}O_{10}$, zoo zoude volgens MAYER het nieuwe glucosid jalappinezuur zijn, waarin 1 aeq. $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ door 1 aeq. HO vervangen is.

Omtrent de formules door MAYER aangenomen voor het jalappinezuur en de jalappinol, het convolvulinezuur en convolvulinol, heerscht mijns inziens nog veel twijfel, en bij gevolg is dit eveneens het geval, als daarmede zamenhangende, met de formules der jalappine en van het jalappinolzuur, der convolvuline en van het convolvulinezuur; want gaat men na, op welken grond MAYER de formule voor het jalappinezuur aannam, zoo bemerkt men, dat deze grond op de hypothese berust, dat de zamenstelling der jalappine en convolvuline kan uitgedrukt worden door de algemeene formule

$$m\ C_{n}\ H_{n-2}\ O_{6}+p\ C_{12}\ H_{12}\ O_{12}-x\ HO.$$

Nu verkreeg MAYER door behandeling van het jalappinezuur met zuren gemiddeld 52,55 % suiker, dat is volgens MAYER meer dan 1 aeq. $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ op

1 aeq. C_{32} H_{30} O_{6}; voor 2 aeq. C_{12} H_{10} O_{10}, zou de hoeveelheid suiker 58,8 % moeten bedragen, doch MAYER vond, dat het ligchaam door zuren uit het jalappinezuur afgescheiden, op nieuw met zuren behandeld nog meer suiker levert, zoo dat de geheele hoeveelheid suiker meer dan 58,8 % moet bedragen; doch de juiste door hem verkregene hoeveelheid vindt men door MAYER niet opgegeven, daar het hem niet mogelijk was haar met naauwkeurigheid te bepalen.

De eenvoudigste formule zoude dan nu zijn:

$$C_{n} H_{n-2} O_{6} + 3 C_{12} H_{12} O_{12} - 10 HO, \text{ dus}$$

$$C_{32} H_{30} O_{6} + 3C_{12} H_{12} O_{12} - 10 HO = C_{68} H_{56} O_{32}$$

welke 72,5 % suiker zoude vorderen, dus een *zeer* groot verschil met het eerste bedrag van 52,55 % door MAYER verkregen. De formule

$$C_{n} H_{n-2} O_{6} + 2 C_{12} H_{12} O_{12} - 4 HO$$

gelooft MAYER daarenboven niet te kunnen aannemen, daar zij 0,2—0,35 % meer waterstof voor de glucosiden, glucosidezuren en hunne verbindingen met bases vordert dan de ontledingen geleverd hebben.

De naam van *glucosidezuren* werd in 1854 door MAYER (1) aan het jalappinezuur en convolvulinezuur, of in het algemeen aan die ligchamen gegeven, welke uit in water onoplosbare glucosiden ontstaan door behandeling met alcaliën of alcalische aarden. Zij reageren sterk zuur en onderscheiden zich in zamenstelling van de glucosiden door meerdere aequivalenten water. De glucosiden en glucosidezuren geven dezelfde splitsingsproducten. Ook emulsine is in staat de glucosidezuren te splitsen, doch met de glucosiden gelukt zulks niet, omdat zij in water onoplosbaar zijn.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCII, 125.

SCAMMONINE.

De *Convolvulus Scammonia* levert een melksap, hetwelk zich gom-harsachtig voordoet, door droogen hard en *scammonium* genoemd wordt. De zuivere hars door alcohol daaruit verkregen werd in 1857 door FRANZ KELLER (1) aan een uitvoerig onderzoek onderworpen, die haar *scammonine* noemde. In 1809 werd reeds door BOUILLON-LAGRANGE en VOGEL (2) gewag gemaakt, dat de hars in bijtende potasch oplosbaar is en uit deze oplossing door zuren niet wordt nedergeslagen, welke eigenschap door KELLER en SPIRGATIS is bevestigd. Ook CLAMOR MARQUART (3) onderzocht in 1837 de scammonium, doch de eigenschappen der zuivere hars, daaruit verkregen, vermeldde hij niet.

Om de scammonine scheikundig zuiver te verkrijgen, ging KELLER op de volgende wijze te werk. De hars werd in kokenden alcohol onder bijvoeging van beenderenkool opgelost, bij de gefiltreerde oplossing water gevoegd, tot dat zij even troebel begon te worden, en de oplossing nog een of twee malen met dierlijke kool behandeld, tot dat zij volkomen kleurloos was. Na het afdestilleren des alcohols bleef de hars door verdere uitdamping op een waterbad flaauw geel gekleurd terug. Door herhaald uitkoken met water en uitdamping op een waterbad werd een volmaakt wit poeder verkregen.

Aldus bereid en langen tijd boven zwavelzuur in het luchtledige gedroogd vond KELLER haar zamengesteld uit:

koolstof	56,69	56,67.
waterstof	8,34	8,42.
zuurstof	34,97	34,91.

Deze ontledingen verschillen nog al met de volgende door JOHNSTON opgegeven:

koolstof	56,08	55,85	54,82	55,17.
waterstof	7,93	7,84	7,70	7,63.
zuurstof	35.99	36,31	37,48	37,20.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, CIV, 67.
(2) Annales de Chimie, LXXII, 69.
(3) Chemisch Centralblatt, 1837, N° 44.

waarom KELLER vermoedde, dat de hars door JOHNSTON gebruikt op 100° was gedroogd.

KELLER leidde uit de procentische zamenstelling der scammonine, in overeenstemming met de ontledingsproducten, als formule voor de scammonine af:

$$C_{78} H_{67} O_{35} = 3HO, C_{78} H_{64} O_{32}.$$

Door koken met alcaliën wordt de hars veranderd in een nieuw ligchaam *scammoninezuur* genoemd;

$$\underset{\text{scammonine.}}{C_{78} H_{67} O_{35}} + HO + 11O = 4HO, \underset{\text{scammoninezuur.}}{C_{78} H_{64} O_{43}}.$$

SPIRGATIS (1), die in 1858 belangrijke onderzoekingen over de scammonine bekend maakte, bereidde de zuivere hars nagenoeg op dezelfde wijze als KELLER, doch behandelde haar op het laatst nog met aether en dampte deze oplossing na filtratie tot droogwordens uit. De behandeling met aether werd door KELLER niet verkozen, daar hij de hars moeijelijk van al de aether kon bevrijden.

SPIRGATIS schreef de volgende eigenschappen aan de scammonine toe.

Zij is volkomen kleurloos en doorschijnend, zonder reuk en smaak, wordt op 123° week, smelt op 150° tot eene kleurlooze vloeistof en begint zich alsdan te ontleden. Zij is oplosbaar in alcohol met eene flaauw zure reactie, is eveneens oplosbaar in aether, benzol en chloroforme.

Behandelt men de hars met bijtende potasch, soda, ammonia of met barytwater, zoo wordt zij opgelost en uit deze oplossing door zuren niet meer afgescheiden. Aan het zuur, waarin de scammonine overgaat, gaf SPIRGATIS den naam van *scammoniumzuur*. Dezelfde ontleding heeft plaats met koolzure potasch en soda, doch eerst op kookhitte wordt de hars opgelost.

De scammonine is ook in warm azijnzuur oplosbaar, en wordt door zwavelzuur of zoutzuur ontleed, onder afscheiding van een bruin ligchaam, terwijl in de oplossing *druivensuiker* aanwezig is.

Hierdoor heeft SPIRGATIS dus bewezen, dat de

(1) Neues Repertorium für Pharmacie, VII, 9.

scammonine zelf tot de glucosiden behoort; KELLER schijnt echter de werking van verdunde zuren op de scammonine niet te hebben onderzocht, want hij vermeldde alleen, dat er door behandeling van scammoninezuur, of van eene oplossing van scammonine in alcaliën, met minerale zuren gevormd wordt *scammonolzuur*, *boterzuur*, *zuringzuur* en *suiker* en stelde zulks op de volgende wijze voor:

$$C_{76}H_{64}O_{32}+4HO+11O = C_8H_8O_4+4C_2O_3+C_{36}H_{28}O_7+2C_{12}H_{12}O_{12}.$$

scammonine. — boterzuur. zuringzuur. scammonolzuur.

Deze voorstelling geldt dus enkel voor de scammonine, nadat zij in scammoninezuur is overgegaan. Men zou hier kunnen tegenwerpen, dat de scammonine door behandeling met zuren eerst in scammoninezuur moet overgaan, (zoodat de scammonine dan niet tot de glucosiden zoude behooren), om daarna suiker en het harsachtige ligchaam, door SPIRGATIS ook *scammonolzuur* genoemd, te leveren, doch de opname der groote hoeveelheid zuurstof maakt dezen overgang zeer onwaarschijnlijk. Ik geloof dus, dat nieuwe onderzoekingen eene andere voorstelling zullen geven van de directe splitsing van scammonine door zuren, zonder dat daarbij opname van zuurstof plaats heeft.

Als gemiddelde zamenstelling vond SPIRGATIS door zeven ontledingen der scammonine:

koolstof	56,47.
waterstof	7,93.
zuurstof	35,60.

eene zamenstelling, welke dus veel overeenkomst aanbiedt met die der jalappine.

SCAMMONINEZUUR (KELLER) of SCAMMONIUMZUUR (SPIRGATIS.)

Om dit zuur te bereiden voegt men, volgens KELLER, zuivere scammonine bij eene kokende oplossing van baryt, tot de hars, onder ontwikkeling van een' eigenaardigen reuk, is opgelost. Men zondert de baryt af door bij-

voeging van verdund zwavelzuur en kookt de vloeistof, om de sporen van overvloedig zwavelzuur te verwijderen, met versch nedergeslagen loodoxyde. Uit de gefiltreerde oplossing verwijdert men een weinig opgelost loodoxyde door middel van zwavelwaterstof. Op deze wijze verkrijgt men eene sterk zure vloeistof, welke bij uitdamping op een waterbad eene gomachtige massa van scamminonezuur achterlaat. Vóór de uitdamping moet men de vloeistof bij eene zekere concentratie eenigen tijd laten staan, waardoor zich een vetachtig in water onoplosbaar ligchaam zal afscheiden, hetwelk volgens SPIRGATIS scammonolzuur is.

SPIRGATIS volgde dezelfde bereiding, die KELLER opgaf, maar vóór dat de van lood bevrijde vloeistof werd uitgedampt, verwarmde hij haar langen tijd onder aanvulling van het verdampende water en verkreeg toen een destillaat van een' sterken reuk, welken hij aan boterzuur toeschreef.

Volgens KELLER geeft de oplossing van dit zuur met neutrale metaalzouten geen, doch met basisch azijnzuur loodoxyde, een overvloedig nederslag.

Daar het zuur zeer hygroscopisch is, zoo bepaalde KELLER niet de zamenstelling van het zuur zelf, doch die van een loodzout, hetwelk hij verkreeg door eene oplossing van het zuur, na verzadiging met een' geringen overvloed van ammonia, met neutraal azijnzuur loodoxyde neder te slaan, het nederslag herhaalde malen in verdund azijnzuur op te lossen en uit deze oplossing met eene kleine hoeveelheid ammonia weder neder te slaan.

Het afgewasschen nederslag, hetwelk boven zwavelzuur gedroogd, zonder gewigtsverlies op 120° tot 130° kan verhit worden, leverde KELLER bij onderzoek:

koolstof 34,55.
waterstof 5,23.
zuurstof 26,86.
loodoxyde 33,36.

De zamenstelling van dit loodzout stelde KELLER door de formule 4 PbO, C_{76} H_{64} O_{43} en die van het zuur zelf door 4 HO, C_{76} H_{64} O_{43} voor.

Door de behandeling met verdunde zuren wordt het

scammoninezuur ontleed in *scammonolzuur*, *boterzuur*, *zuringzuur* en *suiker*, welke ontleding men zich aldus zou moeten voorstellen:

$$C_{76}H_{68}O_{47} = C_{36}H_{36}O_{7} + C_{8}H_{8}O_{4} + 4C_{2}O_{3} + 2C_{12}H_{12}O_{12}.$$

scammonine- scammonol- boter- zuring-
zuur. zuur. zuur. zuur.

Volgens SPIRGATIS vertoont het zuur de volgende eigenschappen:

Het trekt met gretigheid water aan, bezit een' bitteren smaak, is reukeloos, oplosbaar in water en alcohol, bijna onoplosbaar in aether, reageert in oplossing sterk zuur, wordt boven 100° week en op ongeveer 130° ontleed en verbrandt op platina met eene heldere roetgevende vlam.

SPIRGATIS bepaalde de zamenstelling van het barytzout, hetwelk hij verkreeg door scammoniumhars langen tijd met barytwater te koken en onder aanhoudend koken koolzuurgas in de alcalisch reagerende vloeistof te leiden, tot zij neutraal geworden was; daarop werd er door filtratie en uitdamping eene gele amorphe massa verkregen, welke op 100° gedroogd gemakkelijk tot poeder kon gewreven worden, eene witte kleur, een' bitteren smaak en geen' reuk bezat, in water en wijngeest oplosbaar, en volgens SPIRGATIS zamengesteld was uit

koolstof	42,13.
waterstof	6,05.
zuurstof	27,59.
baryt	24,23.

SCAMMONOLZUUR.

Ontleedt men de oplossing van het scammoninezuur of van de hars in potaschloog met een' overvloed verdund zwavelzuur onder aanvulling van het verdampende water, dan scheiden zich olieachtige druppels af, en er destilleert een zuur, zijnde volgens KELLER boterzuur, zoo als hij door middel van het zilver- en barytzout bepaalde. Bij bekoeling stolt de olieachtige laag tot eene krystallijne massa, welke door afwassching met kokend

water gezuiverd wordt en het *jalappinolzuur* van KELLER is. Het smelt op 55° tot 56° C., is in water onoplosbaar, bezit eene zure reactie en is op 100° gedroogd, volgens KELLER's ontledingen, zamengesteld uit

koolstof	70,01	69,74	70,28.
waterstof	11,95	12,03	12,06.
zuurstof	18,04	18,23	17,66.

Als formule nam hij C_{36} H_{36} O_7 aan. Gelijktijdig vond hij deze ontleding vergezeld van eene vorming van suiker en wel 46,2 °/₀ van de gebruikte hoeveelheid hars.

SPIRGATIS verkreeg het scammonolzuur door de werking van verdund zout- of zwavelzuur, zoowel op de scammonine zelf, als op het scammoninezuur, onder gelijktijdige vorming van druivensuiker, en vond het zamengesteld uit:

	I.	II.
koolstof	71,08	70,78.
waterstof	11,55	11,54.
zuurstof	17,37	17,68.

(I. direct door de werking van zwavelzuur, II. als bijproduct bij de bereiding van scammoninezuur verkregen) eene zamenstelling, welke geheel en al overeenkomt met die, door MAYER voor het *jalappinolzuur* gevonden.

SPIRGATIS maakte ons ook bekend met de verbindingen van dit zuur met *baryt* en met *loodoxyde.* Om de eerste te bereiden wordt het zuur in wijngeest opgelost en bij de oplossing barytwater tot alcalische reactie gevoegd. In de kokende vloeistof wordt koolzuur geleid en kokend gefiltreerd. Bij bekoeling scheidt het filtraat het zout als eene krystallijne brij af, welke door herhaalde krystallisatie uit alcohol gezuiverd wordt.

Het bevat:

koolstof	56,58.
waterstof	9,35.
zuurstof	11,63.
baryt	22,44.

De verbinding met loodoxyde wordt bereid door eene oplossing van loodsuiker met neutrale scammonolzure ammonia neder te slaan. Zij vormt eene witte,

poederachtige massa, welke in water en wijngeest zeer weinig oplosbaar is en 30,8 % loodoxyde bevat. Ook deze twee verbindingen bezitten nagenoeg dezelfde zamenstelling als de baryt- en loodzouten van het jalappinolzuur.

De formules van KELLER steunen niet op genoegzame gronden om ze aan te nemen, ten eerste, omdat hij 46,2 % suiker verkreeg van de gebruikte hoeveelheid hars, terwijl men volgens de splitsing, die hij aanneemt (zie bl. 79) slechts 44,8 % suiker zou verkrijgen, van waar dan het hoogere gehalte door KELLER gevonden? Ten tweede neemt hij de vorming van zuringzuur aan bij de splitsing van het scammoninezuur, hoewel het hem niet gelukt is de aanwezigheid er van te bewijzen. Daarenboven houd ik het voor zeer waarschijnlijk, dat er bij de splitsing van het scammoninezuur water wordt opgenomen, zoo als bij de meeste glucosiden als bewezen mag worden aangenomen, omdat ik de aanwezigheid van suiker (C_{12} H_{12} O_{12}) in de glucosiden niet kan aannemen. (Zie de algemeene beschouwing.)

AMYGDALINE.

In 1830 onderzochten ROBIQUET en BOUTRON-CHARLARD (1) de werking, die alcohol op bittere amandelen uitoefent. Nadat zij door uittrekking met aether de vette olie uit de bittere amandelen hadden verwijderd, kookten zij het overgeblevene vier malen met geconcentreerden alcohol uit. De eerste tinctuur zette bij bekoeling eenige kleine ondoorschijnende krystallen af. Ten tweede destilleerden zij de vier alcoholische tincturen, om den alcohol te verwijderen, en zetten zoolang de destillatie voort, tot

(1) Annales de Chimie et de Physique, XLIV, 352.

het terugblijvende de consistentie eener siroop verkregen had. De vloeistof werd in eene lange buis gegoten, na bekoeling met het zesvoudig volumen aether geschud en daarna in rust gelaten. Daarbij verkregen zij drie lagen: de eerste was zeer vloeibaar en ligt geel gekleurd, de middelste bezat eene witachtige kleur en eene half vaste consistentie, terwijl de onderste doorschijnend was, eene amberkleur en gomachtige consistentie bezat. De vaste stof, afkomstig van de middelste laag, werd in kokenden alcohol opgelost en deze oplossing zette, na filtratie en bekoeling, eene groote hoeveelheid kleine witte naalden af van dezelfde hoedanigheid als de krystallen, welke zich uit de eerste alcoholische tinctuur hadden afgescheiden. Nadat zij hadden waargenomen, dat de olie, door destillatie met water uit de bittere amandelen verkregen, in aanraking met de lucht eene groote hoeveelheid benzoëzuur leverde en zij zich overtuigd hadden, dat dit zuur als zoodanig niet in de bittere amandelen voorkwam, zoo gingen zij over tot een nader onderzoek van de krystallijne stof, welke in de zoo even genoemde middelste laag aanwezig was, hopende daardoor eenig meerder licht in deze zaken te verkrijgen.

Aan de krystallijne stof gaven zij den naam van *amygdaline* en schreven haar de volgende eigenschappen toe.

Door verwarming zwelt zij op en verspreidt den reuk van caramel. In de lucht blijft zij onveranderd, eveneens wat het uitwendige betreft, in droog chlorgas, doch wanneer de amygdaline of het gas een weinig vochtig is, bemerkt men eene opzwelling en de massa wordt in water en alcohol onoplosbaar.

Met eene oplossing van bijtende potasch gekookt, ontwikkelt zij veel ammonia en in de oplossing is geen blaauwzuur te ontdekken. Door de werking van salpeterzuur verkregen zij eene geringe hoeveelheid benzoëzuur, doch het gelukte hun niet te ontdekken, welke stof bij de tegenwoordigheid van water in staat was uit de amygdaline blaauwzuur te vormen. De kleur, krystallisatie en smaak deden hen eerst vermoeden, dat de amygdaline mannasuiker zoude zijn, doch de werking

van het salpeterzuur was geheel verschillend, daar zij geen zuringzuur verkregen, zoo als bij de mannasuiker altijd het geval is.

Op verzoek der ontdekkers is de amygdaline door HENRY FILS en PLISSON ontleed, die hare zamenstelling door de formule C_{19} H_{28} NO_7 uitdrukten: bijzonderheden hunner ontleding zijn mij echter niet bekend.

In 1835 bereidde SIMON (1) de amygdaline door bittere amandelen met aether uit te trekken, om de olie te verwijderen, daarna met alcohol van 90 % uit te koken, en de daaruit verkregene krystallen door herhaalde krystallisatie uit alcohol te zuiveren.

In 1837 maakten LIEBIG en WÖHLER (2) eene nieuwe bereidingswijze der amygdaline bekend, namelijk door de bittere amandelen uit te trekken door alcohol, den alcohol geheel af te destilleren en bij het terugblijvende water en gist te voegen. Als de gisting was opgehouden, werd de vloeistof gefiltreerd, tot siroopsdikte uitgedampt en met alcohol vermengd. De amygdaline werd dan als een wit poeder nedergeslagen en door herhaalde krystallisatie uit kokenden alcohol gezuiverd.

Eenige maanden later leverden LIEBIG en WÖHLER (3) een uitvoerig en zeer belangrijk onderzoek omtrent de bereiding, eigenschappen en ontledingsproducten der amygdaline.

Om haar te bereiden werden bittere amandelen, door uitpersing van de vette olie bevrijd, met alcohol van 94 tot 95 % uitgekookt en de vloeistof gefiltreerd Het troebele vocht scheidde gewoonlijk nog vette olie af, die door filtratie werd afgezonderd, daarop werd de alcohol afgedestilleerd en uit het terugblijvende de amygdaline door aether nedergeslagen. Zij werd door drukking tusschen filtreerpapier en schudden met aether volkomen van aanhangende vette olie bevrijd, en daarna uit kokenden alcohol gekrystalliseerd. Op deze wijze verkregen zij van 500 gram amandelen 10 tot 13 gram amygdaline,

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXII.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXIV, 45.
(3) Annales de Chimie et de Physique, LXIV, 185.

dus 2 tot 2,6 %. Zij gaven de volgende eigenschappen van de amygdaline op.

Zij is bijna onoplosbaar in kouden absoluten alcohol, gemakkelijk oplosbaar iu water en krystalliseert uit de waterige oplossing in groote krystallen, welke door langdurige verwarming 10,57 % water verliezen. De waterige oplossing der amygdaline ondergaat met bruinsteen geene verandering, doch als men bij het mengsel zwavelzuur voegt, zoo wordt er bij de destillatie veel bittere amandelolie, koolzuur en benzoëzuur gevormd; de vloeistof, welke op de bittere amandelolie drijft, reageert zuur en gedraagt zich als mierenzuur, terwijl het overblijfsel in de retort met kalk ammonia ontwikkelt. De bittere amandelolie enkel gedestilleerd met bruinsteen en zwavelzuur geeft naauwelijks een spoor koolzuur en mierenzuur, waaruit volgt, dat de amygdaline deze stoffen moet gevormd hebben.

Zij vonden in gedroogden toestand de amygdaline zamengesteld uit:

koolstof	51,16	52,01	51,94	52,25	52,20.
waterstof	6,16	5,98	6,08	5,71	5,96.
stikstof	3,06	3,06	3,06	3,06	3,06.
zuurstof	39,62	38,95	38,97	38,98	38,78.

en stelden deze zamenstelling door de formule $C_{40}H_{27}NO_{22}$ voor, zoo dat de amygdaline uit water gekrystalliseerd de formule $C_{40}\ H_{27}\ N\ O_{22} + 6\ HO$ bezit.

Deze formule is in volkomen overeenstemming met de gevonden procentische zamenstelling en de ontledingsproducten, zoo dat men haar als zeker kan aannemen. Daarenboven kan ik deze formule nog bevestigen door de hoeveelheid blaauwzuur, die ik bij de behandeling der amygdaline met emulsine verkreeg (zie later).

De uit water gekrystalliseerde amygdaline gedurende 18 uren onder eene klok met sterk zwavelzuur gebragt, verliest 3,521 % of 2 aeq. water.

Het zuur, dat er behalve ammonia gevormd wordt door verwarming der amygdaline met bijtende potasch, noemden zij *amygdalinezuur*, welke werking aldus is voor te stellen:

$C_{40} H_{27} NO_{22} + 2 HO = C_{40} H_{26} O_{24} + H_3 N.$
amygdaline. amygdalinezuur.

Gedurende de zachte verwarming met watervrije baryt, vormt zich, behalve ammonia, eene ongekleurde olie en het bruine overblijfsel bevat veel koolzure baryt.

Door amygdaline bij eene emulsie van zoete amandelen te voegen, heeft er dadelijk eene ontwikkeling van *blaauwzuur* plaats, en bij verwarming destilleert dit zuur met *benzoylwaterstof* of *bittere amandelolie* over; dezelfde producten verkrijgt men door verwarming eener emulsie van bittere amandelen zonder bijvoeging van amygdaline.

Zoodanig eene ontleding konden zij niet verkrijgen door het in aanraking brengen van amygdaline met planteneiwit van erwten, boonen of met kalfslebbe.

Dat werkelijk de twee genoemde stoffen door de werking van een bijzonder ligchaam (dat zij *emulsine* noemden, en zoowel in de zoete als bittere amandelen aanwezig is) op de amygdaline ontstaan, bewezen zij door eene emulsie van zoete amandelen tot koken te verwarmen, en dan met amygdaline te verwarmen; door het coaguleren der emulsine had er nu volstrekt geene ontleding plaats.

Ten tweede wierpen zij poeder van gedroogde bittere amandelen in kokend water en verkregen op deze wijze niet de minste ontleding.

Eindelijk praecipiteerden zij eene emulsie van amandelen met alcohol, waardoor de emulsine als witte vlokken werd nedergeslagen, welke, in water opgelost, dezelfde uitwerking deden als de emulsie van amandelen. Als de bittere amandelen met kokenden alcohol werden behandeld, vertoonden zij geene neiging meer om de amygdaline te ontleden.

Ik geloof dat deze proeven niet den minsten twijfel overlaten, dat het werkelijk de emulsine is, welke deze ontleding op de amygdaline uitoefent.

Behalve bittere amandelolie en blaauwzuur, toonden zij aan, dat *suiker* ook een der producten der ontleding van amygdaline door emulsine is, zoo dat zij het bewijs leverden, dat de amygdaline insgelijks tot de glucosiden behoort.

De splitsing der amygdaline kan men zich op de volgende wijze voorstellen:

$C_{40}H_{27}NO_{22}+4HO=C_{14}H_{6}O_{2}+HC_{2}N+2C_{12}H_{12}O_{12}.$

amygdaline. benzoyl-waterstof. blaauw-zuur.

De hoeveelheid blaauwzuur, welke de amygdaline levert, bepaalde ik zelf, ten einde nog beter overtuigd te worden van de waarheid der formule door LIEBIG en WÖHLER opgegeven.

5 gram zuivere amygdaline uit alcohol gekrystalliseerd werd in eene gesloten retort met eene oplossing van emulsine gedurende eenen dag aan eene temperatuur van 30° C. blootgesteld, daarop gedestilleerd en het destillaat verzameld, zoo lang het nog den reuk van blaauwzuur had.

In het destillaat werd het blaauwzuur bepaald volgens de bekende methode van LIEBIG, berustende op de vorming van een oplosbaar dubbelzout, bestaande uit cyankalium en cyanzilver (KaCy, AgCy), zoo dat 1 aeq. zilver 2 aeq. blaauwzuur aantoont; de overvloed van zilverzout wordt aangetoond door eene flaauwe troebeling ten gevolge eener vooraf bijgevoegde chlorverbinding.

De proefvloeistof, die ik gebruikte, werd bereid door 1,699 gram gesmolten salpeterzuur zilveroxyde in water tot een liter op te lossen (1), zoodat 10 c.c. 0,0054 gram watervrij blaauwzuur aantoonden.

Het verkregen destillaat werd tot 400 c.c. met water verdund.

Voor 100 c.c. dezer volmaakt heldere vloeistof had ik, na bijvoeging eener oplossing van bijtende kali en chlorkalium, 114 c.c. der zilveroplossing noodig om eene blijvende troebeling te verkrijgen, zoo dat dus voor 400 c.c. 456 c.c. der zilveroplossing noodig waren en 5 gram amygdaline 0,24624 gram watervrij blaauwzuur had opgeleverd, want 10 : 456 = 0,0054 : 0,24624; terwijl volgens berekening uit de formule 0,29 gram zouden

(1) MOHR, Lehrbuch der Chemisch-analytischen Titrirmethode, II^te Abth. S. 2.

moeten gevormd zijn: een verschil, hetwelk niet zeer groot is, als men in aanmerking neemt, dat het blaauwzuur zeer vlug is en er gelijktijdig een weinig mierenzuur gevormd wordt, hetwelk waarschijnlijk zijn ontstaan aan de ontleding van blaauwzuur te danken heeft.

Het onderzoek van LIEBIG en WÖHLER lokte in hetzelfde jaar een schrijven uit van ROBIQUET en BOUTRON-CHARLARD (1), waarin deze zich beklaagden, dat hun arbeid door de genoemde scheikundigen werd miskend. Zij vermoedden, dat het niet het eiwit kan zijn, hetwelk de amygdaline de genoemde verandering kan doen ondergaan en de reden, dat het bittere amandelmeel met kokenden alcohol behandeld niet meer op de amygdaline werkt, is volgens hunne bevinding niet te zoeken in het coaguleren en onoplosbaar worden van het eiwit, daar het zich, na behandeling met kokenden alcohol, zeer gemakkelijk in koud water oplost, welke oplossing door looizuur nedergeslagen wordt, door koken met water coaguleert, door de werking van alcaliën ammonia en door verhitting alle producten van stikstofhoudende stoffen levert.

LIEBIG en WÖHLER vonden eveneens verschil tusschen eiwit en het ligchaam, dat de amygdaline op de genoemde wijze ontleedt, en noemden dit ligchaam daarom *emulsine*, waaronder zij dan verstaan het in koud water oplosbare deel der amandelen, doch omdat er zich meer dan eene stof oplost, zoo zijn ROBIQUET en BOUTRON-CHARLARD meer geneigd om de werking op amygdaline aan eene soort *diastase* of *ferment* toe te schrijven.

Deze beschouwing is hoofdzakelijk gissing; de eenige grond, dien zij er voor bezaten, is, dat er blaauwzuur ontwikkeld werd uit een mengsel van gist, suiker, amygdaline en water, hetwelk eenige maanden aan zich zelf was overgelaten; eene dergelijke ontwikkeling greep plaats door de werking eener oplossing van diastase op de amygdaline.

In de onderzoekingen van LIEBIG en WÖHLER kan ik volstrekt geene miskenning zien van den arbeid door

(1) Journal de Pharmacie, 1837, p. 589.

ROBIQUET en BOUTRON-CHARLARD geleverd, daar zij hun de eer geven, welke hun toekomt, namelijk die, van de amygdaline ontdekt te hebben.

Ik ben het met ROBIQUET en BOUTRON-CHARLARD eens, dat het in water oplosbare gedeelte der amandelen niet uit eene enkele stof zal bestaan, zoo als latere onderzoekingen van ROBIQUET voldoende hebben bewezen, doch niets verhindert aan te nemen, dat er in deze vloestof een ligchaam aanwezig is, hetwelk de amygdaline op de beschrevene wijze onleedt. Ik geloof, dat het onverschillig is, welken naam men aan dit ligchaam geeft, doch dat de naam van *emulsine* door LIEBIG en WÖHLER voorgesteld, daarvoor kan behouden worden; ROBIQUET noemde haar later *synaptase*.

In 1839 gelukte het BETTE (1) uit groote bittere amandelen, welke door uitpersing van olie waren bevrijd, door uitkoken met en herhaalde krystallisatie uit alcohol bijna 3 % zuivere amygdaline te verkrijgen, terwijl GEISELER (2) in het volgende jaar uit de pitten van *perzikken* (*Amygdalus persica*) ongeveer dezelfde hoeveelheid verkreeg.

In 1840 toonden WIDTMANN en DENCK (3) door proeven op honden, katten en konijnen aan, dat kleine noch groote doses amygdaline eene vergiftige werking op het organisme uitoefenen en zij dus niet in blaauwzuur en bittere amandelolie ontleed wordt.

BOUCHARDAT (4) vond in 1844, dat de amygdaline het polarisatievlak links draait, zoo dat $[\alpha] = -35{,}51$ is.

Behalve de voorstelling van WÖHLER, dat de amygdaline suiker, blaauwzuur en bittere amandelolie als nadere bestanddeelen bevat, zoo is zij volgens denzelfden scheikundige (1848) ook te beschouwen als eene verbinding van 1 aeq. *cyanbenzoyl* met 2 aeq. *gom* (1):

1 aeq. benzoyl	C_{14}	H_5.		
1 „ cyan	C_2		N.	
2 „ gom	C_{24}	H_{22}		O_{22}.
1 aeq. amygdaline	C_{40}	H_{27}	N	O_{22}.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXI, 211.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXVI, 331.
(3) Repertor. der Pharmacie v. BUCHNER, XLV, 423.
(4) Comptes Rendus de l'Academie, XIX, 1174.

Volgens deze beschouwing zouden zich 2 aeq. water van de gom afscheiden en tot het cyanbenzoyl overgaan, zoo dat de gom in suiker en het cyanbenzoyl in blaauwzuur en bittere amandelolie veranderd wordt. Of werkelijk deze groepen in de amygdaline aanwezig zijn, waaruit dan de suiker, het blaauwzuur en de bittere amandelolie gevormd worden, is tot heden niet bewezen.

Eene oplossing van amygdaline in rookend zoutzuur kleurt zich door verwarming geel en eene groote hoeveelheid van een humusachtig ligchaam scheidt zich af, terwijl in de oplossing chlorammonium en mierenbenzoëzuur aanwezig zijn.

In 1851 vond WICKE (2), dat de volgende plantendeelen door de destillatie met water vloeistoffen leveren, welke blaauwzuur bevatten: de jonge takken van *Sorbus aucuparia*, *Sorbus hybrida*, *Sorbus torminalis*, de jonge vruchten, takken, bast en bladeren van *Amelanchier vulgaris*, de jonge takken van *Crotoneaster vulgaris*, de zeer jonge takken van *Crataegus oxycantha* en *Prunus domestica* en de bast en bladeren van *Prunus padus*, zoo dat WICKE daaruit de aanwezigheid van amygdaline in deze plantendeelen afleidde, in de vooronderstelling dat er geene andere plantenstof, dan de amygdaline is, welke als ontledingsproduct blaauwzuur kan leveren.

Door GERHARDT (3) vindt men nog vermeld, dat de amygdaline volgens CHIOZZA bestaat uit:

koolstof	52,3	52,1.
waterstof	6,—	5,9.
zuurstof	41,7	42,—.

en dat zij door het koken met verdund zwavelzuur benzoylwaterstof en mierenzuur ontwikkelt; verzadigt men de zure vloeistof met potasch, dan ontwikkelt zich veel benzoylwaterstof en verzadigt men met koolzure baryt, dan verkrijgt men een niet krystalliseerbaar zout en de verzadigde vloeistof reduceert koperzouten.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXVI, 238.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXIX, 79.
(3) GERHARDT, Traité de Chimie organique, III, 200.

ARBUTINE.

In 1852 onderzocht KAWALIER (1) de bladeren der *Arctostaphylos Uva ursi* en vond daarin *galnotenzuur*, *suiker*, *arbutine*, *ericoline* en eene *harsachtige stof*.

De arbutine is een ligchaam, hetwelk met emulsine suiker levert en daarom ook tot de glucosiden behoort.

Om de arbutine te verkrijgen, volgde hij deze bereidingswijze.

Het afkooksel der bladeren werd met neutraal azijnzuur loodoxyde nedergeslagen om het galnotenzuur te verwijderen, de gefiltreerde vloeistof in een retort langzaam uitgedampt, en de vloeistof door zwavelwaterstof ontleed. Het filtraat, door afscheiding van het zwavellood verkregen, werd tot siroopsdikte uitgedampt en gekrystalliseerd, waarbij de ericoline in de moederloog bleef. De krystallen van arbutine werden door uitpersing, oplossing in kokend water onder bijvoeging van kool, filtratie en krystallisatie gezuiverd.

Het gelukte mij niet op deze wijze de krystallen van de siroopachtige vloeistof volkomen te bevrijden, daarom werd de dikke siroop met aether uitgetrokken en de bovendrijvende aetherische laag door destillatie van aether bevrijd en gekrystalliseerd. De onderste siroopachtige laag werd op nieuw met aether uitgetrokken en dezelfde bewerking herhaald, zoo lang er nog arbutine in de aether oploste. De verkregene krystallen werden door ze op te lossen in water, onder bijvoeging van dierlijke kool en nogmaals te krystalliseren, volkomen kleurloos verkregen.

Volgens KAWALIER bezit de arbutine de volgende eigenschappen.

Zij is kleurloos, oplosbaar in water, alcohol en aether; de oplossing is neutraal, praecipiteert zouten van ijzeroxyde niet en evenmin basisch of neutraal azijnzuur loodoxyde. Door verhooging van temperatuur smelt zij tot eene kleurlooze, heldere vloeistof.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXII, 241 en LXXXIV, 356.

Deze eigenschappen kan ik bevestigen; wat hare oplosbaarheid in aether betreft, deze is veel minder dan in water en alcohol.

KAWALIER vond haar zamengesteld uit:

	Op 100° gedroogd.		Luchtdroog.
koolstof	52,44	52,42	49,93.
waterstof	6,16	6,06	6,32.
zuurstof	41,40	41,52	43,75.

en nam als formule voor de gekrystalliseerde arbutine $C_{32}\ H_{22}\ O_{19} + 2\ HO$ aan.

Door emulsine wordt de waterige oplossing der arbutine ontleed in *suiker* en een nieuw ligchaam *arctuvine* genoemd, welke splitsing aldus door KAWALIER werd voorgesteld:

$$\underset{\text{arbutine.}}{C_{32}\ H_{22} O_{19}} = \underset{\text{arctuvine.}}{C_{26}\ H_{10}\ O_{7}} + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

GERHARDT (1) leidde uit de proeven van KAWALIER de formule $C_{36}\ H_{22}\ O_{20}$ voor de watervrije arbutine af en stelde de splitsing aldus voor:

$$\underset{\text{arbutine}}{C_{36}\ H_{22} O_{20}} = \underset{\text{arctuvine.}}{C_{24}\ H_{10}\ O_{8}} + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

ARCTUVINE.

Om deze stof te verkrijgen voegt men bij de waterige oplossing van arbutine emulsine, laat de oplossing eenige dagen staan, dampt haar uit en ontneemt aan de drooge massa de arctuvine door aether; uit de aetherische oplossing krystalliseert de arctuvine in groote prismaas.

Volgens KAWALIER ondergaan zij op 100° geene verandering en kunnen door voorzigtige verwarming zonder ontleding gesublimeerd worden.

(1) GERHARDT. Traité de Chimie organique, IV, 266.

Hare waterige oplossing geeft met azijnzuur loodoxyde en ammonia eene blaauwe kleur, welke groen en daarna bruingeel wordt. Door zure chromiumzure potasch wordt zij ontleed.

KAWALIER vond haar zamengesteld uit:

koolstof	64,35	64,55	64,34
waterstof	5,65	5,57	5,70
zuurstof	30,—	29,88	29,96

en stelde $C_{20}\ H_{10}\ O_7$ als formule, terwijl GERHARDT deze zamenstelling door de formule $C_{24}\ H_{10}\ O_8$ uitdrukte.

Gasvormige ammonia kleurt vochtige arctuvine bij toetreding der lucht zwart, welke zwarte stof door KAWALIER *arctuveïne* genoemd werd.

Deze ontleding stelde hij op de volgende wijze voor:

$$C_{20} H_{10} O_7 + 2\ H_3 N + 12 O - 10 H + H_4 NO = C_{20} H_{10} N_2 O_{20}$$

arctuvine. arctuveïne.

Ik geloof aan de formules van KAWALIER de voorkeur te moeten geven boven die van GERHARDT, daar zij beter overeenkomen met de gevonden procentische zamenstellingen, zoo als de volgende berekeningen kunnen aantoonen.

	$C_{23} H_{22} O_{19}$	$C_{26} H_{23} O_{20}$	$C_{20} H_{10} O_7$	$C_{24} H_{10} O$.
koolstof	52,46	54,2	64,51	65,4.
waterstof	6,01	5,5	5,38	5,4.
zuurstof	41,53	4.03	30,11	29,2.

Het zal echter noodig zijn, om met zekerheid KAWALIER's formules te kunnen aannemen, de hoeveelheid suiker te bepalen, welke bij de splitsing gevormd wordt.

Even als bij de meeste glucosiden houd ik het voor zeer waarschijnlijk, dat er ook hier bij de splitsing water wordt opgenomen, zoo dat dan de formules van KAWALIER gewijzigd moeten worden.

PHLORIDZINE, PHLORRHIZINE of PHLORIZINE.

L. DE KONINCK (1) was de eerste, die in 1835 dit ligchaam isoleerde, zijnde eene bittere en adstringerende stof voorkomende in den bast van *appel-, peren-, kersen-* en *pruimenboomen.*

DE KONINCK gaf het volgende voorschrift ter bereiding op. Men kookt gedurende eenige uren den bast van den verschen wortel des *appelbooms* met water uit, laat het afkooksel een of twee dagen staan en verzamelt de afgescheiden krystallen van phloridzine, welke men door herhaalde krystallisatie uit water en behandeling der oplossing met dierlijke kool zuivert.

Bij gebruik van alcohol in plaats van water verkreeg DE KONINCK 5 °/₀ phloridzine.

DE KONINCK beschreef van dit ligchaam de volgende eigenschappen.

Zij krystalliseert in witte naalden, is in 1000 deelen water van 22° oplosbaar, zeer gemakkelijk oplosbaar in alcohol, moeijelijk in aether. Geconcentreerde zuren lossen haar in de koude zonder ontleding op, als zij krystalwater bevat; in gedroogden toestand wordt zij door zwavelzuur bruinrood gekleurd; door verwarming met salpeterzuur wordt zij in zuringzuur, met zoutzuur in eene onoplosbare witte stof veranderd.

Met $\frac{1}{10}$ van haar gewigt zwavelzuur en eene toereikende hoeveelheid water 8 tot 10 uren gekookt, zoo wordt er volgens DE KONINCK *geen* suiker gevormd. Alcaliën lossen haar even als azijnzuur zonder verandering op; chlore, bromium en iodium werken hevig onder de vorming van eene harsachtige bruine stof, die in water *on*oplosbaar, in alcohol *op*losbaar is; zwavelzuur ijzeroxyde geeft een bruin, basisch azijnzuur loodoxyde een wit bezinksel, kalkwater, braakwijnsteen, sublimaat, zwavelzuur ijzeroxydule en lijm oefenen geene werking uit.

Door verwarming op 100° verliest zij 7 °/₀ krystalwater; zij smelt op 108°, kookt op 177° en begint zich op 193° te ontleden.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XV, 75 u. 258.

Door de elementaire analyse vond hij de volgende zamenstelling:

koolstof	50,905	51,10.
waterstof	5,569	5,77.
zuurstof	43,526	43,13.

De verbinding met loodoxyde bestond uit:

loodoxyde	57,26.
phloridzine	42,74.

uit welke gegevens hij de formule $C_{14}\ H_9\ O_5$ afleidde.

Den naam phloridzine stelde DE KONINCK zamen uit φλόιος bast en ῥίζα wortel, daar hij haar in grootere hoeveelheid aanwezig vond in den bast des wortels, dan in dien des stams. In den bast van den *amandel–*, *perzikken-*, *abrikozen-* en *notenboom* vond hij geene phloridzine.

Het is waar, zoo als DE KONINCK vermeldde, dat geconcentreerde zuren haar zonder verandering oplossen, doch lang daarmede in aanraking zijnde, wordt zij gesplitst in *phloretine* en *suiker*, zoo als door STASS (1) is bewezen; eveneens werken verdund zoutzuur en zwavelzuur bij verwarming. Zuringzuur is niet het eenige product, dat door de werking van salpeterzuur gevormd wordt, doch daarenboven verkrijgt men eene donkerroode stof, door STASS (2) *phloretinezuur* genoemd, onder ontwikkeling van koolzuur en stikstofoxyde.

De bruinroode stof door de werking van sterk zwavelzuur gevormd, werd door MULDER (3) *rutiline* genoemd, terwijl hij het ligchaam, dat men door verhitting verkrijgt, *rufine* noemde.

CHR. PETERSEN (4), die in hetzelfde jaar, dat DE KONINCK de phloridzine ontdekte, haar aan een onderzoek onderwierp, vond haar zamengesteld uit:

koolstof	56,14	56,06.
waterstof	5,14	5,85.
zuurstof	38,72	38,09.

Uit de vergelijking van deze ontleding met die van

(1) Annales de Chimie et de Physique, LXIX, 367.
(2) Annales de Chimie et de Physique, LXIX, 386.
(3) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXX, 226.
(4) Annalen der Chemie und Pharmacie, XV, 178.

MULDER en MARCHAND (zie later), blijkt het, dat PETERSEN watervrije phloridzine voor zijn onderzoek gebezigd heeft.

De meeste kennis aan de phloridzine zijn wij aan STASS (1) verschuldigd, die in 1838 belangrijke waarnemingen omtrent dit ligchaam bekend maakte. Om haar te verkrijgen verkoos hij het uittrekken met alcohol boven dat met water. De reden, dat het uittrekken met water niet den gewenschten uitslag geeft, is volgens STASS daaraan toe te schrijven, dat er in den bast, behalve phloridzine, nog eene vaste ongekleurde en niet krystalliseerbare stof aanwezig is, die spoedig de zuurstof der lucht opslorpt, en daarbij in eene roode hars veranderd wordt, welke in water weinig, doch in alcohol zeer oplosbaar is, en de krystallisatie der phloridzine verhindert. Gebruikt men nu water tot het uitkoken van den bast, zoo zal er gedurende den langen tijd, dat de bast met water en lucht in aanraking is, gelegenheid zijn tot de vorming van dit ligchaam; bij het gebruik van alcohol geschiedt het uittrekken veel spoediger, zoo dat er dus minder gelegenheid voor de vorming daarvan bestaat.

De phloridzine is volgens STASS eene vaste stof van een wit satijnachtig aanzien. Na de krystallisatie uit eene geconcentreerde oplossing doet zij zich voor als zijdeachtige hoopjes, die uit fijne naaldjes bestaan; daarentegen krystalliseert zij uit eene slappe oplossing en door langzame afkoeling in platte, schitterende, lange naalden. Zij bezit een' smaak, die in het begin een weinig bitter, later zoetachtig is. Zij is bijna onoplosbaar in koud water en aether, zeer oplosbaar in kokend water, alcohol en houtgeest. Door verwarming op 100° verliest zij haar krystalachtig aanzien, begint op 106° te smelten en smelt op 109° volkomen zonder scheikundige ontleding; stijgt de temperatuur, zoo wordt zij weder dik, is op 130° volmaakt hard, smelt dan op 160°, begint op 200° hevig te koken, waarbij ze 15,3 % water laat ontsnappen en onder ontleding donker rood gekleurd wordt: dit donker roode ligchaam is de vroeger genoemde *rufine* van MULDER.

(1) Annales de Chimie et de Physique, LXIX, 367.

STASS vond het waterverlies op 100° 7,16 %, op 110° 7,8 %. Zwavelzuur, phosphorzuur, zoutzuur en iodiumwaterstofzuur, welke concentratie zij bezitten, lossen in de koude de phloridzine op, zonder haar te veranderen, doch lang in aanraking met deze zuren zijnde, wordt zij ontleed in *druivensuiker* en een gekrystalliseerd ligchaam door STASS *phloretine* genoemd. Deze verandering heeft op 80° tot 90° met alle verdunde anorganische zuren plaats, behalve met salpeterzuur en chromiumzuur.

De formule, die de zamenstelling der suiker uitdrukt, zou volgens STASS zijn C_{12} H_{14} O_{14}, doch de onderzochte suiker is waarschijnlijk niet volmaakt van water bevrijd geweest, daar ROSER haar zamengesteld vond volgens de formule C_{12} H_{12} O_{12}, zoo als bij de splitsing der meeste glucosiden is gevonden.

Eene kokende oplossing van bijtende potasch verandert de phloridzine in eene zwarte stof. Stelt men de gekrystalliseerde phloridzine aan een stroom gasvormige ammonia en de alsdan gevormde stof aan de werking der lucht bloot, zoo verkrijgt men een nieuw ligchaam door STASS *phloridzeïne* genaamd.

De gekrystalliseerde phloridzine vond hij zamengesteld uit:

koolstof	53,—	53,20	53,40	53.30
waterstof	6,10	6,20	6,—	6,20.
zuurstof	40,90	40,60	40,60	40,50.

Uit deze analyse en die van de verbinding der phloridzine met loodoxyde leidde STASS de volgende formules af:

watervrije phloridzine C_{32} H_{15} O_{12}.
gedroogde phloridzine C_{32} H_{15} O_{12} + 3 HO.
gekrystalliseerde phloridzine C_{32} H_{15} O_{12} + 3 HO + 3aq.

Wij zullen echter bij de behandeling der loodverbinding kunnen waarnemen, dat deze ons weinig waarborg voor de juisheid dezer formules levert, omdat zij geene constante zamenstelling bezit.

In 1839 bepaalde MULDER (1) de zamenstelling der phloridzine die hij vond als volgt:

(1) Journal für practische Chemie, XVII, 298.

	Luchtdrooge stof.		Gesmolten stof.		
koolstof	52,81	53,20	56,57	56,68	57,28.
waterstof	6,06	6,12	5,66		5,81.
zuurstof	41,13	40,68	37,77		36,91.

Het watergehalte vond hij 7,74 en 7,89 %. Uit deze analyses leidde hij, in overeenstemming met de zamenstelling van het loodzout, de volgende formules af:

gesmoltene phloridzine $C_{12}\ H_{13}\ O_{10}$.
gekrystalliseerde phloridzine $C_{12}\ H_{15}\ O_{12}$.

In hetzelfde jaar vond MARCHAND (1) het waterverlies der phloridzine op 100° 7,7 % en de volgende zamenstelling:

	luchtdrooge stof.		gesmolten stof.
koolstof	52,71	52,62	56,89.
waterstof	6,30	6,35	5,88.
zuurstof	40,99	41,03	37,23.

terwijl LIEBIG (2) in dienzelfden tijd uit de ontledingen der genoemde scheikundigen de formules afleidde:

watervrije phloridzine $C_{42}\ H_{25}\ O_{20}$.
gekrystalliseerde phloridzine $C_{42}\ H_{29}\ O_{24}$.

In 1844 vond BOUCHARDAT (3), dat hare alcoholische oplossing het polarisatievlak links draait, zijnde de gemiddelde waarde van $[\alpha]^r = -39°,98$.

In 1850 bepaalde ROSER (4) insgelijks de zamenstelling der phloridzine en verkreeg de volgende uitkomsten:

koolstof	53,95.
waterstof	6,17.
zuurstof	39,88.

Om het aequivalent gewigt te berekenen, bepaalde hij de hoeveelheid suiker, die uit eene zekere hoeveelheid phloridzine door behandeling met zuren gevormd wordt; gemiddeld vond hij 41,76 % (ongeveer dezelfde hoeveelheid, die RIGAUD (5) verkreeg), zamengesteld volgens de formule $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.

(1) Journal für practische Chemie, XVII, 306.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXX, 217.
(3) Comptes rendus de l' Académie, XVIII, 298.
(4) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXIV, 178.
(5) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 300.

Naar aanleiding van dit onderzoek nam hij dezelfde formules aan als LIEBIG, zoo dat men dan de ontleding op de volgende wijze kan voorstellen:

$C_{42} H_{29} O_{24} = C_{30} H_{15} O_{10} + C_{12} H_{12} O_{12} + 2 HO.$
phloridzine. phloretine.

STRECKER (1) leidde in hetzelfde jaar uit de vroegere ontledingen als formule voor de gekrystalliseerde phloridzine af: $C_{42} H_{24} O_{20} + 4 HO.$
en stelde de ontleding aldus voor:

$C_{42} H_{24} O_{20} + 2 HO = C_{30} H_{14} O_{10} + C_{12} H_{12} O_{12}.$
phloridzine. phloretine.

De vormingen der phloridzeïne en rufine kan men dan voorstellen door de formules:

$C_{42} H_{24} O_{20} + 2 H_3 N + 6 O = C_{42} H_{30} N_2 O_{26}.$
phloridzine. phloridzeïne.

$C_{42} H_{24} O_{20} = C_{42} H_{20} O_{16} + 4 H O.$
rufine.

Uit de aangevoerde beschouwingen bemerkt men, dat er verscheidene formules voor de phloridzine gegeven zijn, namelijk door

DE KONINCK	$C_{14} H_9 O_3.$
STASS	$C_{32} H_{15} O_{12} + 3 HO + 3$ aq.
MULDER	$C_{21} H_{13} O_{10} + 2$ aq.
LIEBIG	$C_{42} H_{23} O_{18} + 2 HO + 4$ aq.
ROSER	$C_{42} H_{25} O_{20} + 4$ aq.
STRECKER	$C_{42} H_{24} O_{20} + 4$ aq.

De formule van DE KONINCK is niet aannemelijk, ten eerste omdat hij onzuivere phloridzine voor zijn onderzoek schijnt gebezigd te hebben, zoo als blijkt uit het groote verschil in procentische zamenstelling door hem en later door STASS, MULDER, MARCHAND en ROSER verkregen, ten tweede, omdat hij de loodverbinding tot de bepaling der formule gebruikte, die geene constante zamenstelling bezit; om deze laatste reden geloof ik ook de formule van STASS en MULDER niet te mogen aannemen. Er blijft ons dus over te kiezen tusschen de formule van LIEBIG en ROSER en die van STRECKER.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXIV, 185.

LIEBIG besloot tot het aannemen dezer formule uit de groote overeenkomst, die hij meende dat bestaat tusschen de salicine en phloridzine, zoo dat de formules dezer ligchamen alleen in de zuurstofaequivalenten zouden verschillen, zoo als uit het volgende blijkt:

phloridzine C_{42} H_{23} O_{18} + 6 aq.
salicine C_{42} H_{23} O_{16} + 6 aq.

Het verschil van LIEBIG's en STRECKER's formule is alleen in 1 aeq waterstof gelegen; beide formules voldoen aan de hoeveelheid suiker, die men bij de splitsing verkrijgt (41,3 % volgens berekening) en aan de gevondene procentische zamenstellingen, daar het verschil van 1aeq. waterstof te weinig is, om op de hoeveelheid suiker of de procentische zamenstelling merkbaren invloed uít te oefenen. De reden, die LIEBIG aanvoerde, om zijne formule voor de salicine te doen aannemen, vervalt door onze vorige beschouwing, daar wij de formule van PIRIA hebben aangenomen, en dus het verband tusschen de formule van salicine en phloridzine ophoudt te bestaan. Wij gelooven dus het regt te hebben, STRECKER's formule voor waar te kunnen houden, daar deze alle waarnemingen op eene volledíge wijze verklaart.

VERBINDINGEN van PHLORIDZINE.

STASS (1) maakte ons in 1838 bekend met de *kalk-*, *baryt-* en *lood* verbindingen.

Met *kalk*. STASS bereidde haar door phloridzine bij kalkmelk te voegen, waardoor de kalk in verbinding met de phloridzine werd opgelost. De oplossing spoedig in het luchtledige uitgedampt zijnde, leverde de verbinding als eene gele krijstallijne massa, welke 14,9—15, 2 % kalk bevatte en de eigenschap bezat om veel koperoxydehydraat op te lossen.

Formule volgens STASS: 2 CaO, C_{32} H_{15} O_{12} + 3 aq.

" " LIEBIG $\left.\begin{matrix} HO \\ 3\ CaO \end{matrix}\right\}$ C_{42} H_{25} O_{20}.

(1) Annales de Chimie et de Physique. LXIX, 367.

In overeenstemming met de aangenomene formule van STRECKER dus:
$3 CaO, C_{42} H_{24} O_{20} + 3$ aq., welke beter dan de formule van LIEBIG beantwoordt aan de hoeveelheid kalk door STASS in de verbinding gevonden; de formule van LIEBIG vereischt namelijk 16,8, de laatste slechts 15,3 °/₀ kalk.

Met *baryt.* Deze verbinding werd door STASS verkregen door eene oplossing van phloridzine in houtgeest met eene oplossing van baryt in houtgeest neder te slaan, het nederslag met houtgeest af te wasschen, spoedig uit te persen en te droogen onder afsluiting der lucht.

STASS vond haar zamengesteld uit:

koolstof	40,30		
waterstof	4,10		
zuurstof	25,80		
baryt	29,80	30,05	30,19.

Formule volgens STASS: $2 BaO, C_{32} H_{15} O_{12} + 3$ aq.
〃 〃 LIEBIG: $5 BaO, 2 C_{42} H_{25} O_{20}$.

GERHARDT (1) leidde, in overeenstemming met de formule van STRECKER, uit de onderzoekingen van STASS de formule $2 BaO, C_{42} H_{24} O_{20}$ af, welke slechts 25,8 °/₀ baryt vereischt; daarom geloof ik de formule $5 BaO, 2 C_{42} H_{24} O_{20}$ te moeten aannemen, welke overeenkomt met een gehalte van 30,3 °/₀ baryt, zijnde dit een gering verschil met het gevonden gehalte. STASS heeft waargenomen, dat de oplossingen der phloridzine met kalk en baryt uit de lucht spoedig zuurstof opnemen, van eene gele tot eene roodbruine kleur overgaan, en de alcalische reactie geheel en al verliezen. Hierbij vormen zich koolzuur, azijnzuur en eene rood bruine stof, waaruit hij de waarschijnlijkheid afleidde, dat de molecullen, die zich onder den invloed van zuren tot suiker rangschikken, omgezet zouden worden in azijnzuur, terwijl het bruine ligchaam uit de phloretine zoude ontstaan.

Met *loodoxyde.* Deze verbinding bereidde STASS door eene oplossing van basisch azijnzuur loodoxyde in eene kokende oplossing van phloridzine te gieten, met voor-

(1) GERHARDT, Traité de Chimie organique, IV, 323.

zorg, dat er altijd een groote overvloed van het laatste ligchaam aanwezig bleef. Het wit geelachtig bezinksel werd met kokend water afgewasschen en op de gewone temperatuur gedroogd.

Het zout bezit geene constante hoeveelheid loodoxyde, die volgens STASS van 55 tot 60 % verschilt; van daar, dat wij het ongeschikt achten om er de formule uit af te leiden.

Formule volgens STASS: 4 PbO, C_{32} H_{15} O_{12}.

De formule, die men daarvoor kan aannemen is 6 PbO, C_{42} H_{24} O_{20}.

PHLORETINE.

De phloretine, die STASS ontdekte, toen hij in 1838 de eigenschappen der phloridzine onderzocht, is volgens hem wit van kleur, in kleine plaatjes gekrystalliseerd, van een' zoeten smaak, bijna onoplosbaar in kokend water even als in watervrijen aether, doch in elke verhouding in alcohol, houtgeest en sterk kokend azijnzuur oplosbaar.

Tot 160° verwarmd, hetzij alleen, hetzij in verbinding met loodoxyde, verliest zij geen water, smelt op 180° en wordt op hoogere temperatuur ontleed.

Geconcentreerde zuren, die niet gemakkelijk hunne zuurstof afstaan, lossen haar zonder ontleding op; geconcentreerd of verdund salpeterzuur ontleedt haar onder de vorming van phloretinezuur, een stikstofhoudend ligchaam, dat eveneens gevormd wordt door de werking van salpeterzuur op phloridzine. Door chromiumzuur wordt zij in mierenzuur en koolzuur veranderd.

Door afsluiting der lucht lossen alcalische oplossingen haar zonder verandering op, doch bij toetreding der lucht slorpen zij zuurstof op. Daarbij verkreeg STASS een oranjekleurig ligchaam, zijnde waarschijnlijk een mengsel van *phloretinezure potasch* en *phloroglucine*, zoo als HLASIWETZ (1) in 1855 door de werking van alcaliën op phloretine verkreeg.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCVI, 118.

Het phloretinezuur van HLASIWETZ is echter een geheel ander ligchaam als het phloretinezuur van STASS, zijnde het eerste stikstofvrij, het laatste stikstofhoudend.

Laat men gasvormige ammonia op phloretine in droogen toestand stroomen, zoo merkte STASS op, dat het gas spoedig opgenomen, de phloretine warm en vloeibaar wordt en zoo lang vloeibaar blijft, tot dat er geene opslorping meer plaats heeft; aldan wordt zij wederom vast, zonder krysstallijn aanzien, heeft daarbij geen water verloren, doch 13,5 tot 14,18 °/₀ ammonia opgenomen. Als men eene geconcentreerde oplossing van ammonia op phloretine giet, zoo lost zij op en praecipiteert na eenigen tijd met ammonia verbonden als kleine, schitterende gele korreltjes; de oplossing dezer verbinding praecipiteert mangaan-, ijzer-, zink-, koper-, lood- en zilverzouten en verliest haar ammoniagehalte door verwarming.

STASS vond de phloretine zamengesteld uit:

koolstof	65,—	64,50	65,7.
waterstof	5,20	5,40	5,4.
zuurstof	29,80	30,10	28,9.

Als formule gaf hij $C_{24}\ H_{11}\ O_{8}$ op en stelde de vorming van phloretine op de volgende wijze voor:

$$C_{32}\ H_{18}\ O_{15} = C_{24}\ H_{11}\ O_{8} + C_{8}\ H_{7}\ O_{7}$$

phloridzine — phloretine — $\frac{1}{3}$ at. watervrije druivensuiker.

Het is echter ongerijmd om deelen van atomen te beschouwen; daarenboven zijn de formules van STASS niet aannemelijk, om redenen reeds bij de phloridzine vermeld. Wij verkiezen dus de formule van STRECKER $C_{30}\ H_{14}\ O_{10}$.

PHILLYRINE.

In 1837 ontdekte CAMPONA (1) deze stof in den bast der *Phillyrea latifolia* en gaf er de volgende bereidingswijze voor op.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXIV, 242.

De drooge bast werd met water uitgekookt, het aftreksel geconcentreerd, met eiwit helder en door bijvoeging van kalkmelk flaauw alcalisch gemaakt. Het mengsel werd eene maand aan zich zelf overgelaten, het bezinksel uitgeperst, gedroogd en met alcohol uitgekookt, de alcoholische tinctuur met dierlijke kool ontkleurd en de alcohol na bijvoeging van water door destillatie verwijderd. Uit het terugblijvende werden krystallen van zuivere phillyrine verkregen.

Volgens CAMPONA is de phillyrine schoon wit van kleur, oplosbaar in kokend water en in alcohol, bijna oplosbaar in koud water, eenigzins oplosbaar in aether, en onoplosbaar in aetherische en vette oliën. BERTAGNINI (1), welke in 1854 de phillyrine onderzocht, bereidde haar door het afkooksel van den bast met loodoxyde of met kalk te behandelen, de vloeistof uit te dampen en de phillyrine te laten krystalliseren.

Volgens BERTAGNINI is de zuivere phillyrine bijna smakeloos, en gedraagt zich met oplossingsmiddelen even als CAMPONA vermeldde. Hare oplossing wordt door metaalzouten niet nedergeslagen en door ammonia en vaste alcaliën niet veranderd. Gedurende de verwarming met zoutzuur scheidt zich een harsachtig ligchaam, door BERTAGNINI *phillygenine* genoemd, af en in de oplossing is er *druivensuiker* aanwezig.

Door emulsine wordt de phillyrine niet veranderd, doch het gelukte hem om haar aan de melkzure gisting te onderwerpen, waardoor de gewone ontledingsproducten van suiker en ook phillygenine ontstaan.

BERTAGNINI vond haar zamengesteld uit:

koolstof	57,88	57,66	57,72	57,82.
waterstof	6,63	6,72	6,82	6,73.
zuurstof	35,49	35,62	35,46	35,45.

Hij nam als formule $C_{54} H_{34} O_{22} + 3$ aq aan en stelde de splitsing voor op de volgende wijze:

$$C_{54} H_{34} O_{22} + 2 HO = C_{42} H_{24} O_{12} + C_{12} H_{12} O_{12}$$

watervrije phillyrine. — phillygenine.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCII, 109.

Gedurende de verhitting tusschen 50° en 60° verliest zij de 3 aeq. water; zijnde 4,7 %. Salpeterzuur werkt op de phillyrine verschillend naar zijne concentratie. Door de werking van een verdund zuur ontstaan er gele, zijdeachtige krystallen, door sterker zuur scheidt zich een korrelig, krystallijn, ligchaam af en door geconcentreerd en kokend zuur ontwikkelen er koolzuur en salpeterigzuur en uit de vloeistof zonderen zich zuringzuur en een geel krystallijn ligchaam af.

Met chlore en bromium geeft de phillyrine chlor- en bromiumhoudende afgeleide producten, welke in naalden krystalliseren en met zuren *chlor-* of *bromphillygenine* en *suiker* geven.

PHILLYGENINE.

Bertagnini vond haar zamengesteld uit:

koolstof	67,83	67,60.
waterstof	6,69	6,66.
zuurstof	25,48	25,74.

Hij stelde als formule $C_{42}\ H_{24}\ O_{12}$ en gaf er de volgende eigenschappen van op.

Zij krystalliseert gemakkelijk, is wit van kleur, onoplosbaar in koud, zeer weinig oplosbaar in kokend water, gemakkelijk oplosbaar in alcohol en aether en wordt door sterk zwavelzuur rood gekleurd.

Uit de formule der phillygenine volgt, dat zij met saligenine polymeer is, want:

$$3\ C_{14}\ H_{8}\ O_{4} = C_{42}\ H_{24}\ O_{12}.$$

saligenine. phillygenine.

De procentische zamenstellingen der phillyrine en phillygenine en het verband tusschen deze ligchamen zijn geheel in overeenstemming met de formules, die Bertagnini voorstelde. Tot nadere bevestiging zal het echter noodig zijn de hoeveelheid suiker te bepalen.

DATISCINE.

In 1836 scheidde BRACONNOT (1) uit de bladeren en jonge takken der *Datisca cannabina* een nieuw ligchaam af, hetwelk hij *datiscine* noemde. Zeer ten onregte wordt door vele scheikundigen de datiscine als identisch beschouwd met inuline, dahline enz. Om de datiscine af te scheiden, trok BRACONNOT het waterig extract der genoemde plantendeelen met koud water uit en loste het terugblijvende in kokend water op; de kokende vloeistof zette bij bekoeling gele korrelige krystallen van datiscine af.

BRACONNOT schreef haar de volgende eigenschappen toe.

Zij smelt even boven 100°, wordt op hoogere temperatuur ontleed, is bijna onoplosbaar in koud water en in alcohol, doch oplosbaar in de kokende vloeistoffen. Eveneens is zij oplosbaar in eene slappe oplossing van potasch of baryt.

Door sterk zwavelzuur wordt zij, zelfs door verwarming, zonder ontleding opgelost, in sterk zoutzuur is zij bijna onoplosbaar en met iodium vormt zij eene gele, in water oplosbare verbinding.

De meeste dezer eigenschappen werden later door STENHOUSE bevestigd, welke echter de werking van zwavelzuur naauwkeuriger onderzocht. Het smeltpunt, dat BRACONNOT veel lager vond dan STENHOUSE, is waarschijnlijk een gevolg geweest van eenige onzuiverheid der stof door BRACONNOT gebezigd.

STENHOUSE (2) was de eerste, die in 1856 de datiscine op nieuw onderzocht. Hij verkreeg haar uit den *wortel* der *Datisca cannabina*, welken hij daartoe met houtgeest uittrok, en de siroop, welke na het afdestilleren van den houtgeest terug bleef, met water behandelde om een weinig hars af te scheiden. De waterige vloeistof zette langzamerhand eene krystallijne stof af, welke gezuiverd werd door oplossing in alcohol en bijvoeging van water om nog harsachtige stoffen af te scheiden; uit de ver-

(1) Annales de Chimie et de Physique, III, 277.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCVIII, 166.

dunde alcoholische oplossing krystalliseert dan de datiscine in zuiverder toestand. Door deze laaste bewerking eenige keeren te herhalen, verkrijgt men haar volmaakt zuiver. Volgens STENHOUSE is de datiscine volmaakt kleurloos, gemakkelijk oplosbaar in alcohol, moeijelijk oplosbaar in water en aether. Zij smelt eerst op 180° en verbrandt op hoogere temperatuur onder verspreiding van den reuk van caramel.

Hare oplossing bezit een' zeer bitteren smaak, oefent geene reactie uit op plantenkleuren, wordt door neutraal en basisch azijnzuur loodoxyde en door chlortin geel, door koperzouten groen en door zouten van ijzeroxyde donker bruin nedergeslagen. Zij is met eene gele kleur zonder verandering oplosbaar in de waterige oplossingen van vaste alcaliën, ammonia, kalk- en barvtwater.

STENHOUSE vond haar zamengesteld uit:

koolstof	54,79	54,38	54,79	54,73	54,97	54,11	54,48	54,27.
waterstof	5,08	5,19	5,25	5,29	5,16	5,41	5,19	5,12.
zuurstof	40,13	40,43	39,96	39,98	39,87	40,48	40,33	40,61.

en leidde daaruit, in overeensteming met de splitsingsproducten, de formule $C_{42}\ H_{22}\ O_{24}$ af.

Met verdund zoutzuur of zwavelzuur gekookt, wordt zij gesplitst in *suiker* en een nieuw ligchaam *datiscetine* genoemd, door STENHOUSE aldus voorgesteld:

$$\underbrace{C_{42}\ H_{22}\ O_{24}}_{\text{datiscine}} = \underbrace{C_{30}\ H_{10}\ O_{12}}_{\text{datiscetine}} + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

Dezelfde splitsing verkrijgt men bij het koken der datiscine met sterke potaschloog, doch door emulsine of door gist heeft er geene ontleding plaats.

DATISCETINE.

STENHOUSE verkreeg haar in krystallijnen toestand door het koken eener waterige oplossing van datiscine met eene kleine hoeveelheid zwavelzuur; de datiscetine zet zich spoedig uit de oplossing af, daar zij in water moeijelijk oplosbaar is.

Zij doet zich voor als kleurlooze naalden, is gemakkelijk oplosbaar in alcohol en in aether, bijna onop-

losbaar in water, bezit geen' smaak, smelt op hoogere temperatuur dan de datiscine en is ook oplosbaar in alcaliën.

Salpeterzuur verandert de datiscine en datiscetine in pikrinezuur, meer verdund salpeterzuur verandert beide in nitrosalicylzuur. Laat men de datiscine langen tijd met zeer verdund salpeterzuur in het luchtledige in aanraking, zoo scheiden zich krystallen van zuringzuur en pikrinezuur af.

Door de werking van smeltende bijtende potasch wordt er, onder ontwikkeling van waterstof, salicylzuur gevormd en door destillatie met zure chromiumzure potasch en zwavelzuur verkrijgt men eene vloeistof, welke sporen van salicyligzuur bevat.

STENHOUSE vond de datiscetine zamengesteld uit:

koolstof	62,89	62,90	62,88	63,03.
waterstof	3,58	3,70	3,61	3,76.
zuurstof	33,53	33,40	33,51	33,21.

en stelde C_{30} H_{10} O_{12} als formule voor.

Door eene alcoholische oplossing van datiscetine met eene alcoholische oplossing van neutraal azijnzuur loodoxyde neder te slaan ontstaat er een geel nederslag, hetwelk STENHOUSE vond zamengesteld uit:

koolstof	36,11	36,09.	
waterstof	1,69	1,61.	
zuurstof	16,98	16,57.	
loodoxyde	45,22	45,73	45,13.

formule 2 PbO, C_{30} H_8 O_{10}.

De formules, die STENHOUSE aanneemt, vind ik minder waarschijnlijk, daar de procentische zamenstelling door berekening uit de formule der datiscine verkregen nog al verschilt met die door STENHOUSE gevonden: gemiddeld gehalte van koolstof 54,56, van waterstof 5,21; berekend gehalte van koolstof 54,08 en van waterstof 4,72; daarenboven is het gevonden koolstofgehalte hooger dan het berekende, terwijl men meestal, zoo als door onvolkomene verbranding, of het medevoeren van waterdamp uit het kaliapparaat dit gehalte juist te laag zal vinden.

De gevonden hoeveelheid suiker, zijnde 37,8, 39,3, 39,5 en 41,6 °/₀ verschilt weinig met de hoeveelheid uit de formule afgeleid, daar deze 38,6 °/₀ bedraagt; be-

vreemdend is het ook hier, dat STENHOUSE in drie gevallen te veel suiker verkreeg, daar men toch altijd door verlies te weinig zal vinden.

ONONINE.

In 1842 ontdekte REINSCH (1) in den wortel der *Ononis spinosa* een ligchaam, hetwelk hij *ononine* noemde en eenigen tijd later naauwkeurig onderzocht. Om haar te verkrijgen wordt de wortel met alcohol uitgekookt en de vloeistof kokend gefiltreerd; van het filtraat wordt zoo veel alcohol gedestilleerd, tot er eene dikke siroop overblijft, welke met water geschud wordt. Daardoor zet zich een gomachtig extract af, hetwelk door uittrekken met aether van vet en een weinig hars en door uittrekken met kouden alcohol van een bitter-zoet ligchaam wordt gezuiverd. Hetgeen daarna terugblijft wordt met alcohol uitgekookt, de vloeistof met dierlijke kool behandeld en gefiltreerd; het filtraat door destillatie geconcentreerd, levert bij bekoeling kleurlooze naalden van ononine.

Volgens REINSCH is de ononine nagenoeg smakeloos, kan gedeeltelijk gesublimeerd worden, wordt door sterk zwavelzuur met eene roode kleur opgelost, uit welke oplossing door water een roodbruin poeder wordt nedergeslagen onder ontwikkeling van een' aangenamen geur. Door salpeterzuur wordt de ononine bij verhitting ontleed; er ontwikkelt zich stikstofoxyde en er blijven zuringzuur, eene bittere stof en een bijzonder zuur terug. Uit de alcoholische oplossing wordt zij door water nedergeslagen.

In 1855 maakte HLASIWETZ (2) een uitvoerig onderzoek der ononine bekend en volgens hem zoude men door de methode van REINSCH eene door andere ligchamen

---

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) II, 124 et 424.

(2) Journal für practische Chemie, LXV, 419.

verontreinigde ononine verkrijgen, waarom hij de volgende bereidingswijze aanbeval. De wortels worden een uur met water uitgekookt, het afkooksel door loodsuiker in geringen overvloed nedergeslagen, gefiltreerd, het filtraat door zwavelwaterstof ontleed, het zwavellood afgewasschen, gedroogd en 3 tot 4 malen met sterken alcohol uitgekookt. Van de alcoholische tincturen wordt de alcohol afgedestilleerd en het terugblijvende aan krystallisatie overgelaten. De ruwe krystallen worden door kouden alcohol van een harsachtig ligchaam bevrijd, daarna in kokenden alcohol opgelost, en door behandeling met dierlijke kool en herhaalde krystallisatie gezuiverd.

HLASIWETZ schreef aan de ononine de volgende eigenschappen toe, waarvan reeds sommige door REINSCH vermeld zijn.

Zij is volmaakt kleurloos, bestaat uit prismatische naalden of blaadjes, is onoplosbaar in koud, bijna onoplosbaar in kokend water en aether, oplosbaar in kokenden alcohol. Zij bezit reuk noch smaak, lost in sterk zwavelzuur met eene rood gele kleur op, welke na eenigen tijd rood wordt. Met zwavelzuur en bruinsteen neemt de ononine eene carmijnroode kleur aan. Op 235° smelt zij onder gedeeltelijke ontleding en met een verlies van 2,65 %. De alcoholische oplossing wordt door metaalzouten niet nedergeslagen, behalve door basisch azijnzuur loodoxyde, hetwelk een wit nederslag veroorzaakt. Door ijzerchlorid of chlorwater wordt zij niet veranderd. Salpeterzuur lost haar gedurende het koken met eene donker gele kleur op onder vorming van zuringzuur.

Op 100° gedroogd vond HLASIWETZ haar zamengesteld uit:

koolstof	58,28	58,54	58,61	59,28	59,78	61,32	60,77	61,73	60,55.
waterstof	5,45	5,51	5,48	5,61	5,52	5,66	5,72	5,68	5.76.
zuurstof	36,27	35,95	35,91	35,11	34,70	33,02	33.51	32,59	33,69.

In verband met de splitsingsproducten leidde HLASIWETZ uit deze zamenstelling als formule voor de ononine C_{62} H_{34} O_{27} af.

Met barytwater gekookt wordt zij ontleed in *mierenzuur*, hetwelk zich met de baryt verbindt en in een

nieuw ligchaam *onospine* genoemd, aldus door HLASIWETZ voorgesteld:

$C_{62}\ H_{34}\ O_{27} + 2\ HO = C_{60}\ H_{34}\ O_{25} + C_2\ H_2\ O_4.$
ononine. onospine. mierenzuur.

Door verdunde zuren wordt zij gesplitst in *formonetine* en *druivensuiker*.

$C_{62}\ H_{34}\ O_{27} = C_{50}\ H_{20}\ O_{13} + C_{12}\ H_{12}\ O_{12} + 2\ HO.$
ononine. formonetine.

FORMONETINE.

Gedurende het koken van ononine met verdund zwavelzuur of zoutzuur wordt de vloeistof spoedig gevuld met eene vlokkige, krystallijne stof, welke met water afgewasschen de onzuivere formonetine daarstelt. Zij wordt gezuiverd door oplossing in ammonia en gedeeltelijke ontleding dezer vloeistof met zoutzuur, zoodanig dat zij nog alcalisch blijft; het gevormd nederslag wordt met water afgewasschen en uit sterken alcohol gekrystalliseerd. De formonetine is smakeloos, naauwelijks oplosbaar in water en aether, oplosbaar in kokenden alcohol, geeft geen nederslag met metaalzouten en geene kleursverandering met ijzerchlorid. Met bruinsteen en zwavelzuur geeft zij eene schoone violette kleur. HLASIWETZ bepaalde hare zamenstelling, na ze op 100° gedroogd te hebben, en vond deze aldus:

koolstof	70,79	70,97.
waterstof	4,91	4,83.
zuurstof	24,30	22,20.

welke zamenstelling hij door de formule $C_{50}\ H_{20}\ O_{13}$ uitdrukte. Door koken met barytwater wordt zij ontleed in *ononetine* en *mierenzuur*, van welke ontleding HLASIWETZ haren naam afleidde:

$C_{50}\ H_{20}\ O_{13} + 4\ HO = C_{48}\ H_{22}\ O_{13} + C_2\ H_2\ O_4.$
formonetine. ononetine. mierenzuur.

ONOSPINE.

Zoo als reeds gezegd is, werd door HLASIWETZ de naam onospine gegeven aan het nieuwe ligchaam, hetwelk door de ontledende werking van barytwater op ononine ontstaat. Om haar te verkrijgen wordt de ononine een' langen tijd met barytwater gekookt, in de vloeistof koolzuurgas geleid, het nederslag met koud water afgewasschen, nog vochtig zijnde uitgekookt met water en gefiltreerd; het filtraat zet gedurende de bekoeling krystallen van onospine af, welke door herhaalde krystallisatie gezuiverd worden.

De onospine is volkomen wit in vochtigen toestand, smelt op 162°, kan tot op 200° zonder ontleding verhit worden en vormt na de bekoeling eene gomachtige massa, welke bij wrijving sterk electrisch wordt.

Zij is in kokend water en in alcohol zeer gemakkelijk oplosbaar, bijna onoplosbaar in aether, zeer gemakkelijk oplosbaar in bijtende alcaliën en ammonia, uit welke twee laatste oplossingen zij door zuren wordt nedergeslagen. Door sterk zwavelzuur wordt zij met eene rood gele kleur, na bijvoeging van bruinsteen met eene carmozijnroode kleur opgelost.

Salpeterzuur oxydeert de onospine onder de vorming van zuringzuur. De waterige oplossing wordt, behalve door basisch azijnzuur loodoxyde, niet nedergeslagen, reduceert zelfs op kookhitte salpeterzuur zilveroxyde niet en wordt door ijzerchlorid rood gekleurd.

HLASIWETZ vond de onospine zamengesteld uit:

koolstof	60,26	60,54	60,03		59,72	60,07.
waterstof	6,08	6,01	6,02	5,9	6,13	6,19.
zuurstof	33,66	33,45	33,95		34,15	33,74.

en stelde als formule $C_{60}\ H_{34}\ O_{25}$.

Door verdund zoutzuur wordt zij gesplitst in *ononetine* en *druivensuiker*, aldus door HLASIWETZ voorgesteld:

$$C_{60}\ H_{34}\ O_{25} = C_{48}\ H_{22}\ O_{13} + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

onospine. ononetine.

Als men deze splitsing vergelijkt met die der ononine door barytwater, zoo kan men deze laatste splitsing ook op de volgende wijze voorstellen:

$$C_{62}H_{34}O_{27} + 2\,HO = C_{48}H_{22}O_{13} + C_{12}H_{12}O_{12} + C_{2}H_{2}O_{4}.$$

ononine. ononetine. mierenzuur.

(ononetine + $C_{12}H_{12}O_{12}$ = onospine.)

welke ontleding dus veel overeenkomst met de populine aanbiedt.

De hoeveelheid suiker, welke bij de splitsing vrij wordt, bedraagt volgens HLASIWETZ gemiddeld 29,9 %, terwijl zij volgens berekening 30,3 % zou moeten bedragen.

ONONETINE.

Als de beste wijze om dit ligchaam te verkrijgen, gaf HLASIWETZ de volgende bereiding op:

De onospine wordt met tien deelen water gekookt, tot dat zij volkomen opgelost is, en bij de vloeistof druppelsgewijze verdund zwavelzuur gevoegd, tot zij flaauw troebel blijft. Gedurende het koken scheiden zich olieachtige druppels van ononetine af en de reactie is als voleindigd te beschouwen, wanneer de bovenstaande vloeistof volmaakt helder is geworden. Door bekoeling stolt de ononetine tot eene krystallijne brij en wordt door herhaalde krystallisatie uit alcohol gezuiverd.

HLASIWETZ schreef haar de volgende eigenschappen toe.

Zij krystalliseert in lange prismaas, welke in alcohol oplosbaar, in water en aether bijna onoplosbaar, doch zeer gemakkelijk oplosbaar in alcaliën zijn.

De ammoniakale oplossing neemt gedurende het staan in de lucht eene schoone, donker groene kleur aan en door bijvoeging van zoutzuur wordt er een donker rood, harsachtig ligchaam nedergeslagen, hetwelk in alcohol oplosbaar is. Even als met onospine het geval is, wordt de oplossing der ononetine alleen door basisch azijnzuur loodoxyde nedergeslagen en vertoont zij ook dezelde reactie met zwavelzuur en bruinsteen en met ijzerchlorid. Met salpeterzuur verwarmd levert zij zuringzuur en naar het schijnt ook pikrine- of oxypikrinezuur. Op 100° verhit

verliest zij niets aan gewigt, doch door smelting op 120° 1,86 %.

Na verwarming op 100° vond HLASIWETZ haar zamengesteld uit:

koolstof	69,24	69,32	69,43.
waterstof	5,71	5,59	5,88.
zuurstof	25,05	25,09	24,69.

Als formule voor de watervrije ononetine nam hij $C_{48}H_{22}O_{13}$ en voor de gekrystalliseerde $C_{48}H_{22}O_{13}+HO$ aan, welke laatste formule 2,17 % water vordert.

De hoeveelheid ononetine, die volgens het schema, hetwelk de splitsing uitdrukt, moet gevormd worden, bedraagt 69,6 %, terwijl HLASIWETZ slechts tusschen 60 en 65 % verkreeg.

HLASIWETZ heeft ons naauwkeurig met de eigenschappen en zamenstelling der beschrevene ligchamen bekend gemaakt, en hem komt de eer toe van de formonetine, onospine en ononetine te hebben ontdekt. Het schoone verband, dat hij tusschen de vier genoemde ligchamen leerde inzien, zoude wel eenigzins pleiten voor de naauwkeurigheid der aangenomene formules, welke ook voldoen aan de gevondene procentische zamenstellingen; want volgens berekening leveren zij de volgende getallen op:

	ononine.	formonetine.	onospine.	ononetine.
koolstof	59,80	70,75	60,60	69,56.
waterstof	5,46	4,71	5,72	5,31.
zuurstof	34,74	24,54	33,68	25,13.

Ik geloof echter, dat men nog geen regt heeft zijne formules bepaald goed te keuren, daar HLASIWETZ, behalve de procentische zamenstelling, als eenige controle opgaf de hoeveelheid suiker en ononetine, welke door de splitsing der onospine gevormd worden; de hoeveelheid suiker voldoet slechts aan de opgegevene formule, doch het verschil der verkregene ononetine is te groot met de hoeveelheid, die hij moest verkregen hebben om aan de naauwkeurigheid der formule

$$\underset{\text{onospine.}}{C_{60}H_{34}O_{25}} = \underset{\text{ononetine.}}{C_{48}H_{22}O_{13}} + C_{12}H_{12}O_{12}$$

den noodigen waarborg te verschaffen.

Uit de op deze wijze aangenomene formules der onospine en ononetine leidde HLASIWETZ ook die der ononine en formonetine af; er zijn dus nog nadere bewijzen noodig om de juistheid der formule te bewijzen.

Daarenboven houd ik het ook hier voor zeer waarschijnlijk, dat er bij de splitsing der onospine water opgenomen wordt.

PINIPIKRINE.

In 1853 gaf KAWALIER (1) dezen naam aan een ligchaam, hetwelk hij in de bladeren van *Pinus sylvestris* vond en op de volgende wijze bereidde.

Men kookt de bladeren met alcohol van 0,828 sp. gew. uit, verwijdert den alcohol door destillatie, voegt bij het terugblijvende water en filtreert om het harsachtig nederslag af te scheiden. Men praecipiteert het kokende filtraat met neutraal en daarna met driebasisch azijnzuur loodoxyde, filtreert en verwijdert het lood uit de vloeistof door zwavelwaterstof. De nogmaals gefiltreerde vloeistof dampt men in een' stroom van koolzuurgas uit, trekt het terugblijvende met een mengsel van absoluten alcohol en aether uit, verwijdert deze oplossingsmiddelen door destillatie, behandelt het nu terugblijvende op nieuw met hetzelfde mengsel, verwijdert weder den alcohol en aether door destillatie en herhaalt deze bewerking zoo lang, tot dat het overgeblevene volkomen in het mengsel van alcohol en aether oplosbaar is. Alsdan blijft de pinipikrine terug als een amorph, bitter, geelachtig poeder, hetwelk in aether onoplosbaar, in water en in een mengsel van alcohol en aether oplosbaar is, op 55° week, op 80° dik vloeibaar en op 100° volkomen vloeibaar wordt.

---

(1) Journal für practische Chemie, LX, 321 en Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVIII, 364.

In het luchtledige gedroogd vond KAWALIER haar zamengesteld uit:

koolstof	55,61	55,29.
waterstof	7,60	7,42.
zuurstof	36,79	37,29.

Gedurende de verwarming van eene waterige oplossing met zwavelzuur destilleert er eene flaauw geel gekleurde olie over, welke in de lucht donker bruin wordt. Deze donkerbruine stof vond hij zamengesteld uit:

koolstof	73,66.
waterstof	9,66.
zuurstof	16,68.

welke zamenstelling hij uitdrukte door de formule $C_{60}\ H_{48}\ O_{10}$, terwijl hij de oorspronkelijk flaauw geel gekleurde olie beschouwde zamengesteld te zijn volgens de formule $C_{20}\ H_{16}\ O_2$ en *ericinol* noemde:

$$\underset{\text{ericinol.}}{3\ C_{20}\ H_{16}\ O_2} + 4\ O = C_{60}\ H_{48}\ O_{10}.$$

De harsachtige stof, welke in de retort terugblijft, bestaat op 100° gedroogd uit:

koolstof	70,45.
waterstof	7,11.
zuurstof	22,44.

eene zamenstelling, door KAWALIER voorgesteld door de formule $C_{30}\ H_{18}\ O_7$. Op de volgende wijze verklaarde KAWALIER haar ontstaan:

$$\underset{\text{ericinol.}}{3\ C_{20}\ H_{16}\ O_2} - 12\ H + 8\ O = \underset{\text{hars.}}{2\ C_{30}\ H_{18}\ O_7}.$$

In de vloeistof, van de harsachtige stof verwijderd, vond KAWALIER *niet* krystalliseerbare suiker, zamengesteld volgens de formule $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$.

Naar aanleiding van deze onderzoekingen stelde KAWALIER de werking van zwavelzuur op pinipikrine voor als volgt:

$$\underset{\text{pinipikrine.}}{C_{44}H_{36}O_{22}} + 4\,HO = \underset{\text{ericinol.}}{C_{20}H_{16}O_2} + 2\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

In 1855 maakte KAWALIER (1) bekend, dat er in de groene deelen der *Thuja occidentalis* ook pinipikrine

(1) Journal für practische Chemie, LXIV, 17.

aanwezig is en daaruit op dezelfde wijze kan verkregen worden, als uit de bladeren der *Pinus Sylvestris*. Pinipikrine uit de *Thuja* verkregen, vond hij zamengesteld uit:

koolstof 55,45.
waterstof 7,62.
zuurstof 36,93.

Het behoeft bijna geen betoog, dat de formules door KAWALIER aangenomen, volstrekt geene zekere waarde hebben, daar ze zijn afgeleid uit de procentische zamenstelling der pinipikrine en van een ligchaam uit de ericinol gevormd. Een ligchaam, hetwelk onder den invloed der lucht gevormd is, dient dus als basis voor de formule der ericinol en deze formule met de procentische zamenstelling der pinipikrine voor de formule van dit laatste ligchaam. Deze gronden geven ons dus weinig waarborg voor hare juistheid; de zamenstelling van de ericinol, het splitsingsproduct zelf, werd door KAWALIER niet eens bepaald en daarenboven is het ook mogelijk, dat de gevormde hars een splitsingsproduct is. Om deze formule met zekerheid al of niet aan te nemen, zal het noodig zijn de wijze van ontstaan van het harsachtige ligchaam naauwkeurig na te gaan, de zamenstelling van de ericinol en de hoeveelheid suiker te bepalen.

THUJINE.

In 1854 onderzocht KAWALIER (1) de zoogenaamde *frondes* der *Thuja occidentalis*, van welk onderzoek ROCHLEDER (2) in 1858 de uitkomsten bekend maakte.

Het gelukte KAWALIER om daaruit een ligchaam, *thujine* genoemd, af te scheiden, hetwelk door splitsing suiker levert.

---

(1) Journal für practische Chemie, LXIV, 16.
(2) Journal für practische Chemie, LXXIV, 8.

Tot dat einde worden de vermelde plantendeelen met wijngeest uitgekookt en uit het koud geworden afkooksel de was door filtratie afgezonderd. Het filtraat door destillatie van alcohol bevrijd, wordt met water vermengd, om hars en was af te scheiden en de troebele vloeistof, na bijvoeging van een weinig loodsuiker, ten einde haar helderder te maken, gefiltreerd. Het filtraat wordt daarop met loodsuiker nedergeslagen, het nederslag in verdund azijnzuur opgelost, de oplossing met loodazijn nedergeslagen, dit nederslag in water verdeeld en door zwavelwaterstof ontleed. Door uitkoken van het zwavellood met water verkrijgt men eene vloeistof, welke onder de luchtpomp boven zwavelzuur geplaatst, gele krystallen van thujine afzet, die door krystallisatie uit slappen alcohol gezuiverd worden.

De alcoholische oplossing der thujine wordt door ijzerchlorid donker groen, door bijtende potasch en ammonia geel en door tinchlorid intensief geel gekleurd. Zij wordt door neutraal en basisch azijnzuur loodoxyde schoon geel nedergeslagen, door enkel salpeterzuur zilveroxyde niet veranderd, doch onder bijvoeging van ammonia zwart gepraecipiteerd. Zij wordt door zwavelzuur koperoxyde en door platinachlorid niet veranderd.

Op 100° gedroogd vond KAWALIER haar zamengesteld uit:

koolstof	52,79	52,82	52,63	52,85	52,88.
waterstof	4,94	5,06	5,01	5,15	5,06.
zuurstof	42,27	42,12	42,36	42,—	42,06.

welke zamenstelling hij uitdrukte door de formule $C_{40}\ H_{22}\ O_{24}$.

Door verwarming der alcoholische oplossing van thujine met verdund zoutzuur of zwavelzuur wordt zij gesplitst in *thujetine* en in *niet* krystalliseerbare *druivensuiker* van de zamenstelling $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$, aldus door KAWALIER voorgesteld:

$$C_{40}H_{22}O_{24} + 4\ HO = C_{28}H_{14}O_{16} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

thujine. thujetine.

Deze formule eischt 39,64 °/₀ suiker en 62,28 °/₀ thujetine, onder opneming van 7,9 °/₀ water, terwijl

KAWALIER 40,48 °/₀ suiker en 66,78 °/₀ thujetine verkreeg onder opneming van 7,3 °/₀ water.

Door thujine in eene atmospheer van waterstof met barytwater te koken, wordt zij gesplitst in *thujetinezuur* en in *krystalliseerbare druivensuiker.*

$$C_{40}H_{22}O_{24} + HO = C_{28}H_{11}O_{13} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$
thujine. thujetinezuur.

Bij deze ontleding worden er eerst, even als door de werking van verdunde zuren, thujetine en suiker gevormd, doch de thujetine gaat door de werking van baryt onder verlies van water in thujetinezuur over.

Volgens KAWALIER zoude het nog mogélijk zijn de thujine op eene derde wijze te splitsen, namelijk in *thujigenine* en *suiker.*

$$C_{40}H_{22}O_{24} + 2\ HO = C_{28}H_{12}O_{14} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$
thujine. thujigenine.

THUJETINE.

Als men eene alcoholische oplossing van thujine met verdund zwavelzuur of zoutzuur langen tijd verwarmt, dan scheidt zich de thujetine als eene gele stof af.

KAWALIER schreef haar de volgende eigenschappen toe:

Zij is bijna onoplosbaar in water, oplosbaar in alcohol en aether en op 100° gedroogd, zamengesteld uit:

koolstof	54,02	54,25	54,34.
waterstof	4,41	4,28	4,29.
zuurstof	41,57	41,47	41,37.

eene zamenstelling overeenkomende met de formule $C_{28}H_{14}O_{16}$.

De alcoholische oplossing der thujetine wordt door ijzerchlorid zwart, door ammonia blaauw groen en door bijtende potasch groen gekleurd; door het staan in de lucht wordt de laatste kleur geel, daarna rood bruin en zuren slaan dan uit de vloeistof een rood ligchaam neder. Barytwater geeft een geel nederslag, hetwelk door koken rood bruin wordt; neutraal en basisch azijnzuur loodoxyde geven roode nederslagen; tinchlorid kleurt de oplossing

intensief geel zonder een nederslag voort te brengen; salpeterzuur zilveroxyde kleurt de vloeistof zwartgraauw en na eenigen tijd zet zich een nederslag af; platinachlorid geeft aanvankelijk geene verandering, doch langzamerhand kleurt zich de vloeistof geel bruin.

Gedurende het koken der thujetine met barytwater gaat zij onder verlies van water in *thujetinezuur* over.

$$C_{28}\ H_{14}\ O_{16} = C_{28}\ H_{11}\ O_{13} + 3\ HO.$$

thujetine. thujetinezuur.

THUJETINEZUUR.

KAWALIER bereidde dit zuur op de volgende wijze. De thujine wordt in eene atmospheer van waterstofgas met kokend barytwater behandeld; aanvankelijk lost zij zich in het barytwater met eene donker gele kleur op, spoedig ontstaat er een geel nederslag, hetwelk langzamerhand rood geel van kleur wordt. Als al de thujine ontleed is, hetgeen gewoonlijk na twee uren koken plaats heeft, wordt de waterstof door koolzuur vervangen, de koolzure baryt door filtratie verwijderd en de vloeistof met azijnzuur behandeld; de thujetinezure baryt wordt door het azijnzuur ontleed, azijnzure baryt wordt er opgelost en thujetinezuur blijft er terug. Het wordt met water afgewasschen, in alcohol opgelost en uit deze oplossing door water nedergeslagen. Op dezelfde wijze kan het ook uit de thujetine verkregen worden.

Het is een citroengeel poeder van de zamenstelling

koolstof	59,48.
waterstof	4,22.
zuurstof	36,30.

overeenkomende met de formule $C_{28}\ H_{11}\ O_{13}$.

THUJIGENINE.

Dit ligchaam is in kleine hoeveelheid in de *Thuja* gevormd aanwezig en KAWALIER trachtte op de volgende

manier te bewijzen, dat het uit de thujine kan ontstaan.

Een alcoholisch afkooksel der plantendeelen wordt in het begin op dezelfde wijze behandeld, als bij de bereiding der thujine is opgegeven. De vloeistof, welke men na het nederslaan met loodsuiker en met loodazijn verkrijgt, wordt in het luchtledige boven zwavelzuur uitgedampt, tot zich thujine en thujetine beginnen af te scheiden; dan wordt zij gefiltreerd, met zoutzuur op een waterbad verwarmd en, zoodra zij troebel begint te worden, met koud water spoedig afgekoeld. De stof, welke zich door de afkoeling afscheidt, is thujigenine, welke tot zuivering in alcohol opgelost en uit deze oplossing door water nedergeslagen wordt.

KAWALIER vond haar zamengesteld uit:

koolstof	57,73	57,74.
waterstof	3,92	3,85.
zuurstof	38,35	38,41.

Hij stelde deze zamenstelling voor door de formule C_{28} H_{12} O_{14}, welke noodig heeft:

koolstof	57,53.
waterstof	4,11.
zuurstof	38,36.

en hield het voor waarschijnlijk, dat het te hoog gevonden koolstof- en te laag gevonden waterstofgehalte moet worden toegeschreven aan de aanwezigheid van thujetinezuur, hetwelk misschien op te hooge temperatuur uit de thujigenine kan ontstaan.

Zoowel wat de zamenstelling als de wijze van ontstaan betreft, houd ik de thujigenine voor een zeer twijfelachtig ligchaam, zoo lang er althans niet voldoende bewezen is, dat de thujine zelf op de eene of andere wijze thujigenine kan leveren, en zoo lang er geene duidelijke onderscheidingskenteekenen tusschen de thujigenine met de thujine, de thujetine en het thujetinezuur bekend zijn, waaruit dan zal kunnen blijken, dat zij werkelijk eene bijzondere stof en geen mengsel van thujine of van thujetine met thujetinezuur is.

Bijaldien de thujigenine werkelijk uit de thujine kan ontstaan, zoo moet nog de vorming van suiker bij de splitsing worden aangetoond, daar zulks alleen uit

overeenkomst met het ontstaan van thujetine en thujetinezuur door KAWALIER schijnt te zijn afgeleid. Ik geloof, dat de formules, die KAWALIER voor de thujine, thujetine en het thujetinezuur aanneemt, ons een juist begrip van de ware zamenstelling dezer ligchamen geven, omdat zij op eene voldoende wijze rekenschap geven van de splitsingen door zuren en baryt.

BRYONINE.

Reeds in 1806 werd door VAUQUELIN (1) uit de wortels der *Bryonia alba* eene zeer bittere stof afgescheiden, welke in water en alcohol oplosbaar was, en die hij verkreeg door het waterig extract der wortels met alcohol uit te trekken en de alcoholische oplossing uit te dampen. Deze stof schijnt niets anders te zijn geweest dan de bryonine van latere schrijvers, hoewel in onzuiveren toestand. In zuiverder toestand werd zij in 1823 verkregen door BRANDES en FIRNHABER (2). Zij bereidden haar door het versche sap der wortels met basisch azijnzuur loodoxyde neder te slaan, het afgewasschen nederslag door zwavelwaterstof te ontleden, de verkregen vloeistof tot droogwordens uit te dampen, het terugblijvende met sterken alcohol uit te trekken en nogmaals uit te dampen.

Volgens WALZ wordt op deze wijze slechts een gedeelte der bryonine nedergeslagen en alleen op mechanische wijze, want zuivere bryonine wordt door loodazijn niet nedergeslagen.

DULONG (3), bereidde haar in 1826 door het versche sap der wortels door verwarming helder te maken,

---

(1) Annales du Museum d'histoire naturelle, VIII, 91.
(2) Archiv der Pharmacie von BRANDES, III, 351.
(3) Journal de Pharmacie, XII, 154.

het filtraat tot extractsdikte te concentreren en het extract met alcohol uit te trekken. Na het afdestilleren des alcohols bleef er eene bruin gele zeer bittere massa terug, die, een weinig hars uitgezonderd, in water oplosbaar was; deze oplossing leverde door uitdamping de bryonine met eene bruin gele kleur. Daar WALZ de bryonine wit van kleur verkreeg, zoo volgt daaruit de onzuiverheid van DULONG's bryonine. Evenmin verkreeg WALZ zuivere bryonine door de methode van SCHWERDTFEGER (1) en beval hij (2) daarom in 1858 de volgende bereidingswijze aan.

De gedroogde wortels worden met alcohol van 0,840 sp. gew. uitgetrokken, de alcohol door destillatie verwijderd, het terugblijvende in water opgelost, deze oplossing met loodazijn en het filtraat met zuiver looizuur nedergeslagen, zonder daarvan een' overvloed te gebruiken. Het bezinksel wordt met water afgewasschen, in alcohol opgelost en uit deze tinctuur het looizuur door trekken met basisch azijnzuur loodoxyde verwijderd. Het filtraat wordt door zwavelzuur van loodoxyde bevrijd, met een weinig dierlijke kool ontkleurd, gefiltreerd en aan vrijwillige uitdamping overgelaten.

De bryonine droogt dan tot eene nagenoeg kleurlooze massa uit, welke ten overvloede met aether wordt uitgetrokken om sporen hars te verwijderen.

WALZ vond de bryonine met de volgende eigenschappen bedeeld.

Zij is een wit poeder, hetwelk moeijelijk krystallijn kan verkregen worden, is oplosbaar in water, alcohol en ammonia en onoplosbaar in aether. Hare oplossing wordt nedergeslagen door chlor- en bromwater, door platinachlorid en looizuur en niet nedergeslagen door iodiumtinctzuur, sublimaat, salpeterzuur zilveroxyde en goudchlorid.

Met chromiumzure potasch en zwavelzuur geeft zij eene intensieve kleur en zij wordt door rookend salpeterzuur in eene in water onoplosbare stof veranderd.

---

(1) Jahrbuch für practische Pharmacie, VII, 287.
(2) Neues Jahrbuch für Pharmacie, IX, 65 u. 223.

WALZ vond haar zamengesteld uit:

koolstof	60,01	59,99	59,72.
waterstof	8,29	8,37	8,51.
zuurstof	31,70	31,64	31,77.

en leidde uit deze zamenstelling en die der splitsingsproducten de formule $C_{96}\ H_{80}\ O_{38}$ af.

Door verdunde zuren wordt zij gesplitst in *suiker*, *bryoretine* en *hydro-bryotine*, zoo dat men zulks aldus kan voorstellen:

$$C_{96}\,H_{80}\,O_{38} + 4\,HO = C_{42}\,H_{35}\,O_{14} + C_{42}\,H_{37}\,O_{16} + C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$$

bryonine — bryoretine — hydro-bryotine.

BRYORETINE en HYDRO-BRYOTINE.

Om deze stoffen te verkrijgen werd de bryonine door WALZ met water gekookt onder bijvoeging van een weinig zwavelzuur. Nadat de oplossing eenigen tijd gekookt had, scheidde er zich eene harsachtige, gele massa af, welke na afwassching met water gedeeltelijk oplosbaar, gedeeltelijk onoplosbaar in aether was.

Het oplosbare deel noemde hij *bryoretine*, het onoplosbare *hydro-bryotine*.

De eerste stof vond hij zamengesteld uit:

koolstof	63,40	63,31	62,58
waterstof	8,79	8,83	8,74
zuurstof	27,81	27,86	28,68

de hydro-bryotine uit:

koolstof	60,—
waterstof	9,36.
zuurstof	30,64.

De zamenstelling der bryoretine drukte hij uit door de formule $C_{42}\ H_{35}\ O_{14}$, die der hydro-bryotine door $C_{42}\ H_{37}\ O_{16}$.

Van 2,044 gram bryonine verkreeg WALZ 0,364 gr. suiker, dat is 17,8 %, volgens de methode van FEHLING bepaald, terwijl men volgens berekening 18,75 % zou moeten verkrijgen.

De formules door WALZ aangenomen stemmen overeen met de procentische zamenstellingen, die hij gevonden heeft; even zoo voldoet de verkregen hoeveelheid suiker zeer goed aan de berekening. Om zijne formule met voldoenden grond aan te nemen zal het, dunkt mij, nog noodig zijn te bewijzen, dat de bryoretine en de hydro-bryotine beide werkelijk splitsingsproducten zijn; het is zeer goed mogelijk, dat de bryoretine door opneming van water in hydro-bryotine of omgekeerd de hydro-bryotine in bryoretine onder verlies van water kan overgaan.

COLOCYNTHINE.

BRACONNOT (1) was de eerste die in 1817 uit de kolokwintappelen of de vruchten der *Citrullus Colocynthis* SCHRAD., *Cucumis Colocynthis* LINN., een bitter, door kleurstoffen gekleurd ligchaam afscheidde, waaraan door VAUQUELIN in 1824 de naam van *colocinthine* gegeven is. BRACONNOT bereidde haar door het waterig extract met alcohol uit te trekken, de alcoholische oplossing uit te dampen en het terugblijvende met weinig water te behandelen. Het overgeblevene kwam in eigenschappen overeen met de colocynthine van latere scheikundigen.

MEISSNER (2) maakte ons in 1818 met eene zeer uitvoerige ontleding der vruchten bekend en de bittere stof, welke hij daaruit afscheidde, noemde hij eene soort *plantenlijm* of *phytheumacolla*, wegens hare eigenschap om in alcohol oplosbaar te zijn en uit deze oplossing door een aftreksel van galnoten te worden nedergeslagen.

In meer of minder zuiveren toestand werd de

---

(1) Journal de Physique, LXXXIV, 338.
(2) TROMMSDORFF, Neues Journal der Pharmacie, II, I, 22.
(3) Journal de Pharmacie, X, 416.

colocynthine in 1824 bereid door VAUQUELIN, in 1830 door HERBERGER, in 1848 door LEBOURDAIS, in 1850 door BASTICK en eindelijk in 1858 door WALZ.

VAUQUELIN (3) verkreeg haar door het merg met koud water uit te trekken en het aftreksel langzaam uit te dampen; gedurende de uitdamping scheidde de colocynthine zich in olieachtige druppels af, welke gedurende de bekoeling vast werden.

HERBERGER (1) trok het waterig extract met alcohol, dampte het alcoholische aftreksel tot droogwordens uit, behandelde het overgeblevene met aether om vette stoffen te verwijderen, loste het overblijfsel in veel warm water op, praecipiteerde de oplossing met neutraal azijnzuur loodoxyde, filtreerde, behandelde het filtraat met zwavelwaterstof om het loodzout te ontleden, dampte daarop de heldere vloeistof tot siroopdikte uit en voegde er ammonia bij; er vormden zich gele vlokken, welke door oplossing in alcohol en behandeling der oplossing met dierlijke kool gezuiverd werden. Door uitdamping tot droogwordens bleef de colocynthine als een geelachtig wit poeder terug.

LEBOURDAIS (2) sloeg het aftreksel met loodsuiker neder, en trok het filtraat met dierlijke kool, welke de colocynthine met de kleurstoffen tot zich nam; de kool werd daarop met kokenden alcohol uitgetrokken en de vloeistof uitgedampt. Door vrijwillige uitdamping zou zij zich krystallijn afscheiden.

BASTICK (3) beval de volgende bereidingswijze aan. De vruchten worden met koud water uitgetrokken, het aftreksel tot koken verwarmd en door neutraal azijnzuur loodoxyde nedergeslagen. Het filtraat wordt met zwavelzuur behandeld om het lood neder te slaan; het bezinksel met de vloeistof gekookt om het azijnzuur uit te drijven, daarop gefiltreerd om het loodzout te verwijderen en de heldere vloeistof bijna tot droogwordens uitgedampt, het terugblijvende met alcohol behandeld en de alcoholische oplossing tot droogwordens uitgedampt. Aldus bereid,

(1) Repertorium für die Pharmacie, XXXV, 368.
(2) Annales de Chimie et de Physique (3) XXIV, 64.
(3) Journal de Pharmacie, XIX, 190.

bezit zij volgens BASTICK eene flaauw gele kleur, is bitter van smaak en oplosbaar in water, alcohol en aether. WALZ vond echter hare oplosbaarheid in aether uiterst gering.

Door al deze opgegevene bereidingswijzen verkreeg WALZ (1) minder gunstige uitkomsten en daarom volgde hij de volgende bereidingswijze.

De vruchten worden met alcohol van 0,84 sp. gew. uitgetrokken en de harsachtige massa, welke na verwijdering des alcohols terugblijft, zoolang met water behandeld als er nog iets oplost. De waterige vloeistof wordt met loodazijn nedergeslagen, het filtraat met looizuur ontleed, zonder daarvan een overvloed te gebruiken; het bezinksel in alcohol opgelost, de oplossing met fijn loodoxyde getrokken om het looizuur daarmede te verbinden, dan gefiltreerd, met dierlijke kool ontkleurd, tot droogwordens uitgedampt en de drooge massa met aether uitgetrokken. Het terugblijvende is de colocynthine, welke volgens WALZ deze eigenschappen bezit.

Zij is oplosbaar in 8 deelen water van 12° en in 6 deelen kokend water, oplosbaar in alcohol en bijna onoplosbaar in aether. Door sterk zwavelzuur wordt zij donker rood gekleurd. Hare oplossing wordt door de meeste metaalzouten niet nedergeslagen, doch wel door looizuur. Door verdund zwavelzuur en zoutzuur wordt zij gesplitst in *suiker* en in een ligchaam door WALZ *colocyntheïne* genoemd.

Van de colocynthine op 100° gedroogd, gaf WALZ de volgende procentische zamenstellingen op:

koolstof	56,27	59,48	59,37.
waterstof	8,—	8,—	8,—.
zuurstof	32,63	32,52	32,53.

Vele dezer getallen zijn klaarblijkelijk foutief en moeten dus veranderd worden:

koolstof	59,32	59,48	59,33.
waterstof	8,25	7,47	7,81.
zuurstof	32,43	33,05	32,86.

(1) Neues Jahrbuch der Pharmacie, IX, 16 und 228.

zoo als uit de volgende ontledingen blijken kan:

0,354	grm. leverden	0,770	grm. $C\,O_2$	en	0,263 $H\,O$.
0,342	〃 〃	0,746	〃 〃	〃	0,230 〃
0,256	〃 〃	0,557	〃 〃	〃	0,180 〃

Als formule nam hij aan $C_{56}\ H_{42}\ O_{23}$, zoo dat men de splitsing zich dus zou moeten voorstellen:

$$C_{56}\ H_{42}\ O_{23} + 2\ HO = C_{44}\ H_{32}\ O_{13} + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}.$$

colocynthine. colocyntheïne.

COLOCYNTHEÏNE.

Men verkrijgt de colocyntheïne, volgens WALZ, door de waterige oplossing der colocynthine langen tijd met zwavelzuur te koken, de harsachtige colocyntheïne, welke zich afscheidt, met water van zuur te bevrijden, daarna in aether op te lossen en de aetherische oplossing tot droogwordens uit te dampen.

Hij vond haar zamengesteld uit:

koolstof	66,04	65,99.
waterstof	7,96	8,19.
zuurstof	26,—	25,82.

en stelde $C_{44}\ H_{32}\ O_{13}$ als formule voor.

Hoewel de waterstof nog al verschilt, voldoet overigens de gevonden procentische zamenstelling tamelijk wel aan die uit de formules berekend, want deze zijn aldus:

	colocynthine.	colocyntheïne.
koolstof	59,78	66,—.
waterstof	7,47	8,—.
zuurstof	32,75	26,—.

De formules van WALZ zijn echter niet aan te nemen, daar de eenige controle, die hij voor hare zekerheid opgeeft, zeer foutief is, want de hoeveelheid suiker door hem verkregen verschilt te veel met die, welke men volgens berekening moet verkrijgen. Hij zegt namelijk op bl. 230 van het aangehaalde tijdschrift: „*denn nachdem* 0,648 GRANE *reines colocynthine* . . . ., *es ergab sich* 0,050 *Traubenzucker.*"

Het is wel te veronderstellen, dat WALZ met 0,050 bedoelt 0,050 GRANE, dat is 7,71 °/₀ druivensuiker, terwijl men volgens berekening 32,02 °/₀ zoude moeten verkrijgen.

Ik begrijp daarom de uitdrukking van WALZ niet, als hij over de suiker, door hem verkregen, zegt „*es ergaben sich Resultate, die mit der Theorie ziemlich genau stimmten.*"

CROCINE.

In het laatst van het jaar 1848 werd onder den naam van *wongshy* eene nieuwe kleurstof in Hamburg aangevoerd.

De wongshy, ook *chinesche Gelbschoten* genoemd, is de vrucht der *Gardenia grandiflora*, eene weinig bekende chinesche plant, welke volgens REICHENBACH tot de familie der Gentianeën behoort.

Zij is het eerst onderzocht door STEIN, later door VON ORTH en eindelijk door LORENZ MAYER; ROCHLEDER maakte de onderzoekingen van den laatstgenoemden scheikundige bekend en noemde de zuivere kleurstof *crocine.*

STEIN (1) verkreeg in 1849 uit de wongshy, eene rood bruine kleurstof op de volgende wijze. De vruchten werden met absoluten alcohol uitgetrokken, de alcohol door destillatie verwijderd, het overgeblevene met aether behandeld om vet uit te trekken, daarna opgelost in water en deze oplossing met loodsuiker onder bijvoeging van ammonia nedergeslagen. Het nederslag, in water gesuspendeerd, werd door zwavelwaterstof ontleed, het afgewasschen en gedroogde zwavellood met absoluten alcohol uitgekookt en de alcoholische oplossing tot droogwordens uitgedampt.

Op deze wijze verkreeg STEIN eene zeer geringe hoeveelheid van eene rood bruine kleurstof, welke echter

---

(1) Journal für practische Chemie, XLVIII, 329.

in water onoplosbaar was, zoo dat STEIN meende, dat men volgens deze methode de kleurstof niet kan verkrijgen in den toestand, zoo als zij in de vruchten voorkomt, daar zij alsdan in water gemakkelijk oplosbaar is.

VON ORTH (1) kookte in 1855 de vruchten met alcohol uit, concentreerde de alcoholische vloeistof op een waterbad in een' stroom van koolzuurgas, voegde bij het overgeblevene water en sloeg de heldere vloeistof, na verwijdering van een vetachtig ligchaam door filtratie, met loodsuiker neder; het nederslag, in water gesuspendeerd, werd door zwavelwaterstof ontleed en de vloeistof gefiltreerd. Daar het zwavellood niet al de kleurstof, doch slechts een deel daarvan terug hield, zoo werd het filtraat nogmaals met loodsuiker nedergeslagen en het nederslag door zwavelwaterstof ontleed, ten einde het zwavellood al de kleurstof te doen opnemen.

Het zwavellood werd met alcohol uitgekookt en de oplossing in een' stroom van koolzuurgas uitgedampt. De siroop, welke terug bleef, stond na met aether te zijn uitgetrokken, slechts een zoo gering gedeelte van eene gele kleurstof af, dat zij niet verder konde onderzocht worden.

Daar de methode van STEIN de kleurstof niet levert in den toestand, zoo als zij in de vruchten voorkomt en men volgens de bereidingswijze van VON ORTH slechts eene zeer geringe hoeveelheid kleurstof verkrijgt, zoo trachtte LORENZ MAYER ons nader met de eigenschappen der zuivere kleurstof bekend te maken. ROCHLEDER (2) deelde in 1858 de uitkomsten van dit onderzoek mede en noemde de kleurstof, zoo als reeds gezegd is, *crocine*.

Om de crocine te verkrijgen, werden de vruchten met alcohol uitgekookt, en het heldere afkooksel door destillatie van alcohol bevrijd; de terugblijvende van vet bevrijde vloeistof werd met veel water verdund en met aluinaarde vermengd om looizuur en sommige onzuiverheden te binden. Na vier dagen werd de massa gefiltreerd, het filtraat met basisch azijnzuur loodoxyde nedergeslagen en het nederslag in water verdeeld en door

(1) Journal für practische Chemie, LXIV, 10.
(2) Journal für practische Chemie, LXXIV, 1.

zwavelwaterstof ontleed. Het zwavellood, hetwelk de kleurstof had opgenomen, werd met alcohol uitgekookt en de vloeistof in het luchtledige boven zwavelzuur tot droogwordens uitgedampt. Het amorphe overblijfsel werd in weinig water opgelost, de oplossing gefiltreerd om een weinig zwavel af te scheiden en weder in het luchtledige boven zwavelzuur tot droogwordens uitgedampt.

MAYER vond haar zamengesteld uit:

koolstof	54,87	54,78	54,76.
waterstof	6,71	6,55	6,93.
zuurstof	38,42	38,67	38,31.

Zij is een helder rood poeder, behalve in water ook in alcohol gemakkelijk oplosbaar, welke oplossingen door loodzouten met eene oranje roode kleur worden nedergeslagen. De geconcentreerde waterige oplossing wordt door sterk zwavelzuur eerst indigo-blaauw en later violet. Door verdund zwavelzuur en zoutzuur wordt zij gesplitst in *suiker* en *crocetine.*

Uit hare zamenstelling leidde MAYER in verband met de splitsingsproducten als formule voor de watervrije crocine $C_{58} H_{42} O_{30}$ en voor de waterhoudende $2 C_{58} H_{42} O_{30} + HO$ af, zoo dat men zich de splitsing op de volgende wijze kan voorstellen:

$C_{58} H_{42} O_{30} + 5 HO = C_{34} H_{23} O_{11} + 2 C_{12} H_{12} O_{12}$.
crocine. crocetine.

De naam crocine werd door ROCHLEDER afgeleid van *crocus*, de saffraan, daar de eigenschappen der crocine geheel en al overeenkomen met de kleurstof der saffraan *safranine* of *polychroïte* genoemd, zoo dat hij beide ligchamen voor identisch verklaarde.

CROCETINE.

Het bereiden der crocetine moet altijd in eene atmospheer van koolzuur of waterstof geschieden, daar hare warme oplossing zeer snel zuurstof opneemt.

Volgens MAYER is de crocetine donker rood van kleur, amorph, weinig oplosbaar in alcohol, moeijelijk oplosbaar in aether. Door sterk zwavelzuur wordt zij,

even als de crocine, gekleurd. Hare oplossing wordt door loodzouten citroengeel nedergeslagen.

MAYER vond haar zamengesteld uit:

koolstof	64,33	64,60.
waterstof	7,52	7,26.
zuurstof	28,15	28,14.

en stelde C_{34} H_{23} O_{11} als formule.

Gedurende de ontleding eener zeer geconcentreerde oplossing van crocine scheidde zich 41 °/₀ crocetine af, terwijl er ongeveer 8 °/₀ opgelost bleef.

MAYER verkreeg 28,5 en 27,94 °/₀ druivensuiker (C_{12} H_{12} O_{12}), naar de methode van FEHLING bepaald, en volgens de formule der crocine, die MAYER voorstelde, zou men 56,6 °/₀ moeten verkrijgen.

Dit groote verschil schreef ROCHLEDER aan de soort van suiker toe, welke, in de vooronderstelling, dat zij zamengesteld is volgens de formule C_{12} H_{12} O_{12}, slechts half zoo veel koperoxyde zou reduceren als de gewone druivensuiker.

De hoeveelheid suiker, welke MAYER verkreeg, was te gering om deze eigenschap te bewijzen, welk bewijs geleverd moet worden, vóór dat men geregtigd is MAYER's formules aan te nemen.

SAPONINE, STRUTHINE, GITHAGINE, SENEGUINE of POLYGALAZUUR.

Reeds vóór langen tijd vond SCHRADER (1) de saponine in den wortel van *saponaria officinalis.*

BUCHOLZ (2) bereidde haar in 1811 door het waterig afkooksel van dezen wortel met loodsuiker neder te slaan en de vloeistof tot droogwordens uit te dampen, nadat het overvloedige lood door zwavelwaterstof was afgescheiden.

(1) Neues allgem. Journal der Chemie v. GEHLEN, VIII, 548.

(2) BUCHOLZ. Taschenbuch, s. 33.

BRACCONNOT (1) scheidde in 1817 eene stof uit de *Saponaria officinalis* af, welke ook onzuivere saponine schijnt geweest te zijn, want de waterige oplossing vertoonde de eigenschap om door schudden sterk te schuimen.

In 1828 onderzochtén HENRY en BOUTRON-CHARLARD (2) den bast der *Quillaria saponaria* en meenden daarin een nieuw ligchaam te ontdekken, doch BUSSY bewees in 1833, dat dit ligchaam identisch is met saponine, even als de zoogenaamde *struthine* door BLEY (3) in 1832 in den wortel der *Gypsophyla struthium*, den zoogenaamden *Levantschen* of *Egyptischen zeepwortel*, gevonden.

BUSSY (4) sloeg in 1833 de volgende bereidingswijze voor.

Men behandelt den wortel der *Gypsophyla struthium* met kokenden alcohol van 0.847 sp. gew., perst de saponine, welke zich bij bekoeling der alcoholische tinctuur afzet, uit, en droogt haar. Door uitdamping van de geel gekleurde alcoholische moederloog verkrijgt men een extract, waaruit door behandeling met kokenden alcohol eene nieuwe hoeveelheid saponine verkregen wordt, die door herhaalde behandeling met alcohol gezuiverd wordt. Op deze wijze verkregen leverde de saponine door verbranding altijd nog 0,2 °/₀ anorganische stoffen.

Zij vertoont volgens BUSSY deze eigenschappen.

Zij is wit, niet krystalliseerbaar, van een' scherpen smaak, veroorzaakt hevig niezen, en is in alle verhoudingen in water oplosbaar; hare waterige oplossing is troebel, wordt eerst door herhaalde filtratie helder en heeft de eigenschap om zelfs in een zeer verdunden toestand sterk te schuimen. Zij is gemakkelijk oplosbaar in slappen alcohol, doch eerst in 500 deelen kokenden alcohol van 0,81 sp. gew. en onoplosbaar in aether. Gedurende de drooge destillatie blaast zij op, wordt zwart en geeft veel zure empyreumatische olie.

---

(1) Journal de Physique, LXXXIV, 228.

(2) Jonrnal de Pharmacie, XIV, 247.

(3) Neues Journal v. TROMMSDORFF, XXIV, 95 en Annalen der Chemie und Pharmacie, IV, 283.

(4) Annales de Chimie et de Physique, LI, 390. Journal de Pharmacie, XIX, 1 en Annalen der Chemie und Pharmacie, VII, 168

De geconcentreerde oplossing van saponine geeft met barytwater een wit nederslag, hetwelk in water, even als in een overvloed eener oplossing van saponine, oplosbaar is; kalkwater en neutraal azijnzure loodoxyde slaan hare oplossing niet neder, doch het basisch azijnzuur loodoxyde geeft een overvloedig wit nederslag, hetwelk in een' overvloed eener oplossing van saponine oplosbaar is.

Gemiddeld vond BUSSY haar zamengesteld uit:

koolstof	51,0.
waterstof	7,4.
zuurstof	41,6.

Het was BUSSY niet mogelijk om door de methode van BUCHOLZ zuivere saponine te verkrijgen, omdat het gevormde zwavellood door de saponine in oplossing werd gehouden, zoo dat de saponine altijd met lood verontreinigd was.

In 1834 vond EDMOND FRÉMY (1) ook saponine in het zaad der *Aesculus hippocastanum* en onderzocht te gelijker tijd de werking van verdunde zuren en van bijtende potaschloog; kookt men de oplossing der saponine met verdund zoutzuur, dan wordt er aanvankelijk geen nederslag gevormd, doch weldra wordt de vloeistof troebel en eene witte stof, door FRÉMY *aesculinezuur* genoemd, zet zich af. Hetzelfde zuur wordt door behandeling der saponine met bijtende potaschloog gevormd.

MALAPERT (2) ontdekte in 1846 de aanwezigheid van saponine in de *Silene nutans*, *Lychnis dioïca*, *Lychnis chalcedonica*, *Lychnis flos cuculli*, *Silene inflata*, *Cucubalus behen*, *Anagallis arvensis*, *Anagallis coerulea*, *Agrostemma githago* en *Lychnis githago*. Hij onderzocht naar aanleiding der onderzoekingen van FRÉMY, in welke deelen der vrucht van de *Aesculus hippocastanum* zij aanwezig is en vond haar in de *ovaria* gedurende den bloei, in het *pericarpium* onmiddelijk na het afvallen der bloembladeren, terwijl er niets of slechts sporen in het bijna *rijpe pericarpium* aanwezig zijn.

(1) Annales de Chimie et de Physique, LVIII, 101.

(2) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) X, 339.

SCHARLING (1) bestempelde in 1850 eene stof, welke hij meende ontdekt te hebben in het zaad van *Agrostemma githago*, met den naam van *githagine*, doch de eigenschappen, die hij vermeldde, komen geheel met die der saponine overeen, welke reeds door MALAPERT in diezelfde plant was aangetoond. De meening, dat de githagine van SCHARLING niets anders dan saponine kan zijn, werd reeds in 1851 door BUSSY (2) geuit en daarenboven in 1858 bepaald bewezen door CRAWFURD (3).

LE BEUF (4) beval in 1850 de alcoholische oplossing der saponine aan, om sommige balsems, harsen, vette en aetherische oliën in water gesuspendeerd te houden. De alcoholische oplossing heeft ook de eigenschap om kwik na eenig schudden zeer fijn te verdeelen, zoo dat de deeltjes zich na zes maanden nog niet vereenigen.

ROCHLEDER en SCHWARZ (5) verkregen in 1853 de saponine door den wortel der *Gypsophila struthium* uit te koken met wijngeest van 0,828 sp. gew., de kokend gefiltreerde vloeistof vier en twintig uren op eene koude plaats te laten staan en het wit bezinksel dikwijls af te wasschen met een mengsel van alcohol en aether.

Aldus bereid is zij kleurloos, gemakkelijk oplosbaar in water, moeijelijk oplosbaar in kouden, gemakkelijker oplosbaar in kokenden alcohol en onoplosbaar in aether; op 100° gedroogd vonden zij haar zamengesteld uit:

koolstof	52,45	52,55	52,63.
waterstof	7,30	7,03	7,48.
zuurstof	40,25	40,42	39,89.

en stelden deze zamenstelling door de formule $C_{24}H_{20}O_{14}$ voor.

Het iets te lage koolstofgehalte schreven zij toe aan eene geringe verontreiniging met een harsachtig ligchaam.

Volgens de genoemde scheikundigen geeft de waterige oplossing der saponine met neutraal azijnzuur lood-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXIV, 351.

(2) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XIX, 348.

(3) Neues Jahrbuch fur Pharmacie, IX, 177.

(4) Comptes rendus de l'Académie, XXXI, 652.

(5) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVIII, 357 en Journal fur practische Chemie, LX, 293.

oxyde een geleiachtig bezinksel en het filtraat levert op kookhitte op nieuw een nederslag.

Door verwarming der waterige oplossing met een weinig zout- of zwavelzuur wordt de saponine ontleed in *chinovazuur* en een *koolhydraat*, hetwelk in zamenstelling met de formule $C_{12}\ H_{11}\ O_{11}$ zoude overeen komen, een' flaauwen smaak bezitten en in water gemakkelijk oplosbaar zijn. Deze splitsing stelden zij aldus voor:

$$C_{24}\ H_{20}\ O_{14} = C_{12}\ H_{9}\ O_{3} + C_{12}\ H_{11}\ O_{11}.$$

saponine. chinovazuur.

BOLLEY (1) vergeleek in 1854 de eigenschappen der saponine, volgens de methode van BUSSY bereid, met de *seneguine* of het *polygalazuur* volgens het voorschrift van QUEVENNE daargesteld, en kwam door zijne onderzoekingen tot de overtuiging, dat beide stoffen identisch zijn.

De zamenstelling dezer ligchamen vond hij aldus:

	Seneguine.			Saponine.	
koolstof	52,83	53,04	53,01	48,64	48,52.
waterstof		6,05	6,15	6,82	6,67.
zuurstof		40,91	40,84	44,54	44,81.

Het onderscheid in zamenstelling dezer stoffen is hoofdzakelijk in het watergehalte gelegen, want de formule $C_{35}\ H_{24}\ O_{20}$, welke BOLLEY aannam, heeft 53,29 koolstof en 6,09 waterstof noodig, de formule $C_{35}H_{28}O_{24}$ 48,83 koolstof en 6,51 waterstof. Het gelukte BOLLEY niet om de stoffen volmaakt vrij van onverbrandbare ligchamen te verkrijgen, want de seneguine liet altijd ten minste 1 °/₀ asch achter en zulks in rekening brengende, zoo zoude men als gemiddeld koolstofgehalte 53,6 °/₀ voor de seneguine verkrijgen, waarop beter de formule $C_{36}\ H_{24}\ O_{20}$ past.

Hoewel BOLLEY dus werkelijk eenig verschil in de procentische zamenstelling dezer stoffen vond, zoo meende hij toch, omdat het hem niet gelukte volmaakt zuivere stoffen te bereiden, de identiteit van beide te mogen aannemen. Meer grond voor hare identiteit vond hij nog in de behandeling der seneguine en saponine met verdund zwavelzuur; in beide gevallen werd er op deze

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 211.

wijze aesculinezuur (door hem *sapogenine* genoemd) gevormd, benevens *suiker*, zamengesteld volgens de formule $C_{12}H_{10}O_{10}$; de suiker is volgens BOLLEY zoet van smaak en bezit de eigenschap om koperoxyde te desoxyderen. De ontleding stelde BOLLEY aldus voor:

$$\underset{\text{saponine.}}{2C_{36}H_{24}O_{20}} + 10\,HO = \underset{\text{sapogenine.}}{C_{24}H_{18}O_{10}} + 4\,C_{12}H_{10}O_{10}.$$

Men ziet uit deze beschouwingen, dat ROCHLEDER en SCHWARZ als splitsingsproduct een koolhydraat verkregen, zamengesteld volgens de formule $C_{12}H_{11}O_{11}$, terwijl daarentegen BOLLEY werkelijk suiker van de zamenstelling $C_{12}H_{10}O_{10}$ vond. Dit verschil zal, zoo hopen wij, worden opgehelderd door de onderzoekingen van VON PAYR, waarvan ROCHLEDER (1) in 1857 voorloopig mededeelde, dat VON PAYR bij de behandeling van saponine met bijtende potasch een schoon gekrystalliseerd ligchaam benevens eene amorphe stof verkregen had, welke laatste door zoutzuur in twee ligchamen gesplitst wordt.

Het is niet mogelijk bij onze tegenwoordige kennis der saponine een bepaald oordeel over de formules van ROCHLEDER en SCHWARZ en van BOLLEY uit te spreken, daar er nog al verschil bestaat in de procentische zamenstelling door BUSSY, ROCHLEDER en SCHWARZ en BOLLEY gevonden, terwijl men omtrent de formules evenmin eenige zekerheid kan verkrijgen uit de zamenstelling van het eene splitsingsproduct, zoo als men uit de zeer uiteenloopende resultaten, welke hier volgen, kan waarnemen:

	Aesculinezuur van FRÉMY.	Chinovazuur van ROCHLEDER en SCHWARZ.		Sapogenine van BOLLEY.		
koolstof	57,26	63,35 (a)	67,04 (b)	59,20	60,33	59,72.
waterstof	8,35	8,57	8,88	7,70	7,69	7,50.
zuurstof	34,39	28,08	24,08	33,10	31,98	32,78.

(a) was tusschen 120° en 125°, (b) op 100° gedroogd.

(1) Journal für practische Chemie, LXXII, 394.

CAÏNCAZUUR of ACIDUM CAÏNCICUM.

FRANÇOIS, CAVENTOU en PELLETIER (1) onderzochten in 1830 den wortel van de *Chiococca racemosa* of *anguifuga*, ook genoemd *kahinca*, *kahinana* of *raiz preta* en ontdekten daarin een zuur, dat zij *caïncazuur* noemden.

Zij gaven verschillende wijzen op om het zuur te bereiden en bevonden de volgende methode de beste. De klein gesnedene wortels worden herhaalde malen met alcohol uitgetrokken, de tincturen door destillatie van den alcohol bevrijd, het terugblijvende extract met water behandeld, de vloeistof gefiltreerd en er zooveel kalk bijgevoegd, tot de vloeistof niet meer bitter is; de verbinding van het zuur met de kalk wordt ontleed door middel eener kokende alcoholische oplossing van zuringzuur. Na filtratie scheidt de vloeistof gedurende de bekoeling krystallen van caïncazuur af.

Zij schreven aan het zuur de volgende eigenschappen toe.

Het is wit, krystalliseerbaar, reukeloos, in het begin smakeloos, daarna een weinig adstringerend van smaak; het wordt door de lucht niet veranderd, kleurt lakmoestinctuur rood en geeft gedurende de verhitting in eene glazen buis, onder het teruglaten van kool, een wit sublimaat, dat niet bitter is. Het is eerst in 600 deelen water oplosbaar, daarentegen gemakkelijk oplosbaar in alcohol. Sterk zwavelzuur verkoolt het, zoutzuur verandert het in eene geleiachtige, doorschijnende, bijna smakelooze massa. Salpeterzuur ontwikkelt salpeterigzuur en er blijft eene gele, bittere stof zonder zuringzuur terug. Het komt mij eenigzins onwaarschijnlijk voor, dat er door de behandeling met salpeterzuur geen zuringzuur gevormd zou worden, zoo als de genoemde scheikundigen hebben waargenomen, omdat dit zuur een gewoon oxydatieproduct van suiker is, zijnde een der splitsing-producten, die door minerale zuren ontstaan, zoo als ROCHLEDER en SCHWARZ hebben bewezen. In koud azijnzuur is het zonder ontleding oplosbaar, door verwarming wordt de

(1) Journal de Pharmacie, XVI, 465.

oplossing bruin en er scheidt zich eene geleiachtige stof af, even als met zoutzuur het geval is.

LIEBIG (1) vond in 1831, dat het zuur gedurende de verwarming op 100° 9 % krystalwater verliest en zamengesteld is uit:

koolstof	56,74.
waterstof	7,48.
zuurstof	35,78.

Het koolstofgehalte, door LIEBIG gevonden, is gemiddeld 1,47 % lager, dan dat door ROCHLEDER en HLASIWETZ in 1850 gevonden, waarschijnlijk een gevolg van mindere zuiverheid van het door LIEBIG gebruikte zuur en wel van verontreiniging met *koffij-looizuur*, waarvan het gemiddelde koolstofgehalte volgens onderzoekingen van ROCHLEDER en PAYEN slechts 56,35 % bedraagt.

In 1850 gaven ROCHLEDER en HLASIWETZ (2) het volgende voorschrift om het zuur te bereiden, voornamelijk met het doel om het te scheiden van het koffijlooizuur, dat tevens in de wortels van *Chiococca racemosa* aanwezig is: men kookt den bast des wortels met wijngeest uit en slaat het filtraat neder met eene alcoholische oplossing van loodsuiker. Het nederslag bestaat hoofdzakelijk uit koffijlooizuur loodoxyde, doch bevat ook caïncazuur en phosphorzuur, beide verbonden met loodoxyde. De vloeistof van dit bezinksel afgefiltreerd levert met driebasich azijnzuur loodoxyde een bleek geel nederslag, voornamelijk uit caïncazuur loodoxyde bestaande, dat in water gesuspendeerd door zwavelwaterstof ontleed wordt. De gefiltreerde en door uitdamping geconcentreerde oplossing zet alsdan langzamerhand een vlokkig nederslag af, dat uit vierzijdige prismaas bestaat, welke door krystallisatie uit kokend water, dat een weinig alcohol bevat, gezuiverd worden.

ROCHLEDER en HLASIWETZ vonden het op 100 gedroogde zuur zamengesteld uit:

koolstof	58,40	58,08	58,34	58,18	58,13.
waterstof	7,60	7,77	7,93	7,87	7,72.
zuurstof	34,—	34,15	33,73	33,95	34,15.

(1) Annales de Chimie et de Physique, (2) XLVII, 185.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXVI, 330.

Door verwarming met sterke potaschloog wordt het veranderd in een nieuw zuur, door hen genoemd *chiococcazuur*, $C_{12} H_9 O_3$, hetwelk zij bewezen identisch te zijn met het *chinovazuur*, door PELLETIER en CAVENTOU in den bast der *China nova* en door SCHWARZ in de *ware kina*basten ontdekt.

Behandelt men caïncazuur met verdunde minerale zuren, zoo wordt het gesplitst in *chinovazuur* en *druivensuiker*, waarschijnlijk dezelfde ontleding, die reeds door de ontdekkers was waargenomen, volgens welke het ligchaam door zoutzuur gevormd eene bijna smakelooze massa zoude zijn; het chinovazuur is echter zeer bitter van smaak, doch door het zoet der gevormde suiker zal het bittere gedeeltelijk zijn opgeheven.

Door eene alcoholische oplossing van het zuur neder te slaan met eene alcoholische oplossing van loodsuiker en met driebasisch azijnzuur loodoxyde, verkregen zij loodzouten van de volgende zamenstelling:

	Met loodsuiker.	Met basisch azijnzuur loodoxyde.
koolstof	34,95	26,60.
waterstof	4,45	
zuurstof	20,30	
loodoxyde	40,30	51,40.

Uit de procentische zamenstelling van het zuur en de loodverbindingen en uit de splitsing door zuren leidden zij als formule van het zuur af $C_{16} H_{13} O_7$, voor de eerste verbinding met loodoxyde PbO, $C_{16} H_{13} O_7$ en voor de tweede 5 PbO, $C_{48} H_{42} O_{24}$ of

$$5\ PbO,\ 3\ C_{16} H_{13} O_7 + 3\ HO.$$

In 1853 gaf ROCHLEDER (1) de volgende formule om de ontleding van het caïncazuur te verklaren:

$$\underset{\text{caïncazuur.}}{3\ C_{16} H_{13} O_7} = \underset{\text{chinovazuur.}}{3\ C_{12} H_9 O_3} + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

Het is, dunkt mij, niet geoorloofd om de formule van het caïncazuur, door ROCHLEDER en HLASIWETZ opgegeven, onvoorwaardelijk aan te nemen, daar zij zelf verklaarden, dat het door hen gebruikte zuur nooit volmaakt zuiver, doch altijd kalkhoudend was, ten tweede

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 297

omdat de formule van het chinovazuur ook nog niet juist bekend is, daar de ontledingen, zoo als van PETERSEN, SCHNEDERMANN, HLASIWETZ, SCHWARZ en ROCHLEDER, te veel verschillen om er eene formule met zekerheid uit af te leiden, en ten derde, omdat zij de hoeveelheid suiker bij de splitsing gevormd niet bepaald hebben. Even als bij de meeste glucosiden, houd ik het ook hier voor zeer waarschijnlijk, dat er bij de splitsing water wordt opgenomen.

MEEKRAP.

De wortel der *Rubia tinctorum*, welke gewoonlijk met den naam van *meekrap* bestempeld wordt, is uit het oogpunt der verwerij zeker eene der voornaamste wortels en daarom hebben vele groote scheikundigen zich de moeite gegeven, den aard en de zamenstelling zijner bestanddeelen te bepalen. De voornaamsten, die zich met dit onderzoek hebben bezig gehouden, zijn ROBIQUET en COLIN, GAULTIER DE CLAUBRY en PERSOZ, RUNGE, DEBUS, SCHUNCK, HIGGIN, WOLFF en STRECKER en ROCHLEDER.

Niettegenstaande al deze onderzoekingen, is onze kennis omtrent de meekrap nog zeer gering en bestaat er nog zeer veel, dat eerst door nieuwe proefnemingen opgehelderd kan worden; twee zijner bestanddeelen, de *rubian* van SCHUNCK en het *ruberythrinezuur* van ROCHLEDER, welke beide met zuren suiker als een der producten leveren en door den laatstgenoemden scheikundige voor identisch gehouden worden, zal ik trachten zoo kort mogelijk te behandelen, en waar een scheikundige als GERHARDT (1) zegt: „*Les expériences sur lesquelles se fondent ces deux chimistes, me paraissent loin d'être satisfaisantes, car elle présentent des contradictions si nom-*

---

(1) GERHARDT. Traité de Chimie organique, III, 490.

breuses qu'il m'a été impossible de me former une opinion sur la question," zal men van mij niet vorderen deze zaken in een helder licht te stellen.

RUBIAN.

EDUARD SCHUNCK behoort tot de scheikundigen, die zich het meest met het onderzoek van meekrap hebben bezig gehouden; zijne eerste waarnemingen maakte hij in 1848 bekend (1).

In het nederslag ontstaande door zwavelzuur, zoutzuur of zuringzuur bij een afkooksel van meekrap te voegen, nam hij zeven verschillende stoffen aan, namelijk twee kleurstoffen, zijnde de eene de *alizarine* van ROBIQUET, de andere *rubiacine* genoemd, twee harsen, *alpha-* en *beta-hars*, eene bitterstof *rubian*, *pectinezuur* en een donker bruin ligchaam, waarschijnlijk geoxydeerde *extractiefstof*. Om de rubian uit dit nederslag te verkrijgen gaf SCHUNCK de volgende methode op. Nadat men het nederslag met koud water heeft afgewasschen om het zuur te verwijderen, wordt het in nog vochtigen toestand met alcohol uitgekookt en de kokende alcoholische oplossing met versch nedergeslagen aluinaardehydraat ontleed, dat de alizarine, rubian, rubiacine en een deel der harsen opneemt. De gekleurde aluinaarde wascht men met alcohol af en voegt ze bij eene sterke, kokende oplossing van koolzure potasch, welke rubian, rubiacine en harsen tot zich neemt en de alizarine onopgelost met de aluinaarde teruglaat. Het filtraat ontleedt men met zoutzuur, waardoor de rubiacine, rubian en harsen nedergeslagen worden, welk nederslag door water wordt afgewasschen. Zoodra men het zuur door voldoende afwassching verwijderd heeft, begint de rubian zich op te lossen; de geel gekleurde vloeistof, welke men dan verzamelt, levert door uitdamping de rubian als een doorzigtig geelbruin extract.

---

(4) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXVI, 174.

SCHUNCK schreef destijds aan de rubian de volgende eigenschappen toe.

Zij bezit in dunne lagen eene gele, in dikke lagen eene donker bruine kleur. De waterige oplossing is intensief bitter van smaak, de geconcentreerde kokende oplossing gelatineert bij bekoeling. Door verhitting smelt ze, zwelt op en verbrandt na lang gloeijen geheel; door verhitting in glas sublimeren er gele krystallen. In geconcentreerd zwavelzuur is zij met eene roode kleur oplosbaar, welke oplossing door verwarming ontleed wordt. De waterige oplossing geeft met zuren vlokkig gele nederslagen, met kalk- en barytwater een rood, met ijzerchlorid een rood bruin, met loodsuiker een bruin, met sublimaat, galnoten-tinctuur en lijm geen nederslag. De oplossing wordt door salpeterzuur ontleed, ontwikkelt door verwarming met bijtende potasch ammonia, een bewijs van de tegenwoordigheid van stikstof.

De waterige oplossing geeft aan stoffen met aluin gebeten bijna geene kleur en scheidt gedurende de uitdamping in de lucht eene donker bruine stof af, welke in water niet meer oplosbaar is, veel overeenkomst met de alphahars heeft en ook rubiacine schijnt te bevatten.

In 1851 maakte SCHUNCK (1) nieuwe onderzoekingen omtrent de rubian bekend en leidde daaruit af, dat zijne vorige bereidingswijze geene zuivere rubian levert, doch dat zij verontreinigd is met een ligchaam, hetwelk hij *chlorogenine* noemde. Als eenige bereidingswijze om de rubian vrij van dit ligchaam te verkrijgen, gaf SCHUNCK de volgende op.

De meekrap wordt met warm water uitgetrokken (8—9 liters water op 1 Ned. pond meekrap) en bij de warme vloeistof wordt beenderenkool gevoegd (60 gram op 1 Ned. pond meekrap).

Men laat het mengsel rustig staan, giet de bovenstaande vloeistof af en wascht het terugblijvende zoo lang met water, tot de heldere vloeistof door koken met zoutzuur niet meer groen wordt: een bewijs voor de afwezigheid van chlorogenine. De beenderenkool wordt

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXI, 336.

met alcohol uitgekookt, de alcoholische oplossing gefiltreerd, en het filtraat uitgedampt; de terugblijvende massa bevat echter behalve rubian nog chlorogenine, daarom wordt zij met de reeds gebruikte kool nog eens, zoo het noodig is twee maal, op dezelfde wijze behandeld, waardoor men eene alcoholische oplossing van zuivere rubian zal verkrijgen.

De reden, waarom men niet reeds de eerste maal zuivere rubian verkrijgt, is daarin gelegen, dat versch gegloeide beenderenkool beide stoffen opneemt, doch reeds gebruikte kool alleen de rubian en niet de chlorogenine. SCHUNCK gaf *nu* de volgende eigenschappen der rubian op.

Zij vormt eene harde, drooge, glinsterende massa, vervloeit niet, is donker geel van kleur, zeer oplosbaar in water, iets minder oplosbaar in alcohol, onoplosbaar in aether en zeer bitter van smaak. De waterige oplossing wordt door anorganische of organische zuren niet nedergeslagen, evenmin door de zouten der alcaliën of alcalische aarden, verder niet door azijnzure aluinaarde, aluin, azijnzuur ijzeroxydule en oxyde, azijnzuur zink–, koper- of loodoxyde, salpeterzuur zilveroxyde, tinchlorid, salpeterzuur kwikoxydule, sublimaat of goudchlorid, doch wel door basisch azijnzuur loodoxyde. Met zwavelzuur geeft de rubian eene bloedroode kleur, met salpeterzuur phtalzuur (acidum phtalicum, naphtalicum of alizaricum). Door het koken eener waterige oplossing van rubian met bijtende soda wordt de vloeistof rood van kleur en na bijvoeging van een zuur vormt zich een rood geel bezinksel. Kalk- en barytwater geven donker roode nederslagen, welke in zuiver water met eene donker roode kleur oplosbaar zijn, koolzure kalk en koolzure baryt oefenen op de oplossing geene werking uit, terwijl de hydraten van aluinaarde, ijzeroxyde en koperoxyde de rubian aan hare waterige oplossing onttrekken.

De alcalische oplossingen van rubian reduceren geene zilver- of koperzouten, doch wel goudzouten.

Boven 130° verhit ontwikkelt zij dampen hoofdzakelijk uit alizarine bestaande. SCHUNCK vond haar zamengesteld uit:

koolstof	54,89	54,79	54,89	54,90	54,78	54,84.
waterstof	5,41	5,48	5,51	5,64	5,71	5,66.
zuurstof	39,70	39,73	39,60	39,46	39,51	39,50.

Zij bevat dus geen stikstof, zoo als SCHUNCK in 1848 meende; de ontwikkeling van ammonia met bijtende potasch was dus een bewijs van de onzuiverheid zijner stof, hetgeen nog daarenboven blijkt uit het verschil in reactie met zuren en alcalische aarden, want de vroeger afgezonderde rubian gaf met deze ligchamen nederslagen, de nu verkregene niet. De loodverbinding verkreeg SCHUNCK door eene alcoholische oplossing van rubian bij eene oplossing van neutraal azijnzuur loodoxyde te voegen, de vloeistof met zeer weinig ammonia neder te slaan, zoo dat er rubian in overvloed bleef en het nederslag met alcohol af te wasschen.

Deze verbinding vond SCHUNCK zamengesteld uit:

koolstof	26,15	25,73	26,18.
waterstof	2,64	2,87	2,51.
zuurstof	18,89	18,62	18,51.
loodoxyde	52,32	52,78	52,80.

SCHUNCK nam als formule voor de rubian $C_{56}H_{34}O_{30}$ en voor de loodverbinding 6 PbO, $C_{56}H_{34}O_{30}$ aan, doch wij bezitten zeer losse gronden om deze beschouwing te deelen, daar SCHUNCK zelf opmerkt, dat de loodverbinding altijd kalkhoudend was, hetgeen dus even zoo met de rubian zelf het geval moet geweest zijn, zoo dat zijne formules ons weinig waarborg van naauwkeurigheid opleveren. Dit is eene der redenen, waarom GERHARDT uit de resultaten van SCHUNCK de formule $C_{32}H_{16}O_{16}+aq$ (1) afleidde, welke met de volgende procentische zamenstelling overeenkomt:

koolstof	55,81.
waterstof	4,94.
zuurstof	39,25.

Zonder de formule van GERHARDT voor bepaald waar te houden, zoo geloof ik toch te mogen aannemen, dat zij nader bij de waarheid komt, dan die van SCHUNCK, omdat zij beter de verandering verklaart, welke de rubian

(1) GERHARDT. Traité de Chimie organique, III, 492.

door zuren ondergaat. Want zoo men rubian met verdund zoutzuur of zwavelzuur kookt, zoo worden er gele vlokken nedergeslagen, welke volgens SCHUNCK uit vier verschillende stoffen bestaan, namelijk *alizarine, rubiretine,* vroeger door SCHUNCK alphahars, *verantine* vroeger betahars en een nieuw ligchaam *rubianine* genoemd, terwijl er in de oplossing niet krystalliseerbare suiker aanwezig is.

Deze ontleding stelde GERHARDT aldus voor:

$$C_{32}H_{16}O_{16} + 2\,HO = C_{20}H_6O_6 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$
rubian. alizarine.

terwijl SCHUNCK eene der volgende formules aannam:

$$C_{56}H_{34}O_{30} + 9\,HO = C_{32}H_{19}O_{15} + 2C_{12}H_{12}O_{12}.$$
rubian. rubianine.

$$C_{56}H_{34}O_{30} + 2\,HO = C_{44}H_{24}O_{20} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$
rubianine.

Later gaf echter SCHUNCK als de waarschijnlijkste formule voor de rubianine $C_{28}H_{17}O_{13}$ op, waaruit dus volgt, dat de formules door SCHUNCK aangenomen, om de vorming van suiker te verklaren, de minst waarschijnlijkste zijn.

Wat de zamenstelling der suiker aangaat, zoo aarzelde SCHUNCK tusschen de formules $C_{14}H_{14}O_{14}$ en $C_{12}H_{12}O_{12}$.

De vorming van alizarine uit rubian verklaarde hij eenvoudig aldus:

$$C_{56}H_{34}O_{30} = 4\,C_{14}H_5O_4 + 14\,HO.$$
rubian. alizarine.

LAURENT (1) gaf in 1852 als formule voor de rubian $C_{32}H_{19}O_{18}$ op en verklaarde de vorming van alizarine aldus:

$$C_{32}H_{19}O_{18} = C_{10}H_3O_3 + C_{10}H_4O_3 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$
rubian. alizarine. rubiretine.

In 1853 maakte (2) SCHUNCK op nieuw een onderzoek van de rubian bekend en beschreef daarin de werking, die alcaliën op eene oplossing van rubian uitoefenen.

Hij bevond, dat eene oplossing van rubian door

(1) Annales de Chimie et de Physique, XXXVI, 322.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVII, 344.

bijvoeging van bijtende soda bloedrood, door het koken purperrood wordt, en dat er, na neutralisatie met zwavelzuur, oranjekleurige vlokken worden afgescheiden, welke zouden bestaan uit *alizarine*, *rubiretine*, *verantine* en eene nieuwe stof *rubiadine* genoemd, terwijl de oplossing eene suikerachtige stof bevat.

Als formules om deze ontleding voor te stellen, gaf SCHUNCK de volgende op:

$$C_{56} H_{34} O_{30} + 2\,HO = C_{32} H_{12} O_{8} + 2\,C_{12} H_{12} O_{12}.$$

rubian. rubiadine.

$$C_{56} H_{34} O_{30} = C_{44} H_{15} O_{11} + C_{12} H_{12} O_{12} + 7\,HO.$$

rubiadine.

Deze formules vermeld ik eenvoudig, zonder er eenige waarde aan te hechten, daar de formule voor de rubian minder waarschijnlijk is en de formules van de rubiadine ook volstrekt geene zekerheid hebben, omdat SCHUNCK ze alleen uit de procentische zamenstelling afleidde, daar het hem niet gelukte haar met bases te verbinden. Daarenboven geloof ik, dat onze kennis omtrent de rubian en hare ontledingsproducten nog veel te gering is, om er met eenigen grond eene formule voor de rubian uit af te leiden.

In den meekrap is volgens SCHUNCK eene stof aanwezig, welke de eigenschap bezit, om de rubian op eene bijzondere wijze te ontleden en welke hij *erythrozym* (van ἐρυθρὸς rood en ζύμη ferment) noemde. Deze organische stof zoude in den meekrap verbonden zijn met kalk en dan zamengesteld zijn volgens de formule:

$$4\,CaO,\ C_{56} H_{34} N_{2} O_{40}.$$

Hij verkreeg haar door den meekrap met water van 38° uit te trekken, het waterig aftreksel met alcohol neder te slaan en het nederslag met alcohol af te wasschen. Brengt men deze stof met eene oplossing van rubian in aanraking, zoo verandert de vloeistof in eene gelei, welke, behalve het ferment, alizarine, verantine en rubiretine, nog zou bevatten *rubiafine*, *rubiagine* en *rubiadipine*.

Door rottend eiwit, caseïne, lijm of gist kon SCHUNCK

de oplossing der rubian niet in het minst veranderen, terwijl de emulsine door langdurige werking een weinig alizarine vormde.

RUBERYTHRINEZUUR.

Dit zuur werd in 1851 door ROCHLEDER (1) het eerst en wel op de volgende wijze bereid. De meekrap wordt met water uitgekookt en bij het waterig aftreksel eene oplossing van neutraal azijnzuur loodoxyde gevoegd, waardoor een violet nederslag ontstaat, hetwelk *alizarine*, *purpurine*, *vet*, *citroenzuur*, sporen van *ruberythrinezuur* en *rubichlorzuur* (2), bovendien *zwavelzuur* en *phosphorzuur* bevat. Zondert men dit nederslag door filtratie af, en voegt men bij het filtraat basisch azijnzuur loodoxyde, dan verkrijgt men weder een nederslag, hetwelk voornamelijk bestaat uit eene verbinding van ruberythrinezuur met loodoxyde. Deze verbinding verdeelt men in water en ontleedt haar met zwavelwaterstof, waarbij het meeste zuur door het zwavellood wordt teruggehouden en phosphorzuur, citroenzuur en rubichlorzuur in de vloeistof opgelost worden. Door uitkoken van het zwavellood met alcohol wordt het ruberythrinezuur opgelost, de alcoholische oplossing tot op een derde van haar volumen uitgedampt, en na bijvoeging van water slechts met weinig barytwater nedergeslagen; na verwijdering van het wit nederslag wordt er meer barytwater bijgevoegd, waardoor er ruberythrinezure baryt als kersroode vlokken wordt nedergeslagen. Het bezinksel wordt in azijnzuur opgelost en de azijnzure oplossing, na bijvoeging van zoo veel ammonia, dat zij nog flaauw zuur blijft, met basisch azijnzuur

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXX, 321.

(2) Het rubichlorzuur is hetzelfde zuur, dat in 1851 door SCHWARZ in het kruid der *Asperula odorata*, in 1852 door WILLIGK in de bladeren van *Rubia tinctorum*, *Galium verum* en *Galium aparine* gevonden werd.

loodoxyde nedergeslagen. Het loodzout wordt in alcohol verdeeld en met zwavelwaterstof ontleed, de vloeistof met het zwavellood gekookt en kokend gefiltreerd. Gedurende de bekoeling levert het filtraat helder gele krystallen van ruberythrinezuur, welke door krystallisatie uit kokend water gezuiverd worden.

ROCHLEDER kende aan dit zuur de volgende eigenschappen toe.

Het vormt gele, zijdeachtige prismaas, welke in koud water moeijelijk, in kokend water, alcohol en aether gemakkelijk oplosbaar zijn met eene goudgele kleur. De oplossing in alcaliën bezit eene bloedroode kleur; de waterige oplossing wordt door barytwater in kersroode, door basisch azijnzuur loodoxyde in vermillioenroode vlokken nedergeslagen, en geeft met eene oplossing van aluin en een weinig ammonia een vermillioenrood lak. Het zuur lost op kookhitte met eene bruin roode kleur op in eene waterige oplossing van ijzerchlorid; de oplossing blijft gedurende de bekoeling helder en geeft met zoutzuur een geel nederslag.

De bloedroode kleur der oplossing van het zuur in waterige bijtende alcaliën gaat door het koken in eene purperkleur over, welke bij gereflecteerd licht blaauw is.

Op 100° gedroogd vond ROCHLEDER het zuur zamengesteld uit

koolstof	54,54.
waterstof	5,16.
zuurstof	40,30.

en de loodverbinding verkregen door de waterige oplossing, na bijvoeging van een weinig alcohol, met basisch azijnzuur loodoxyde neder te slaan, uit

koolstof	22,74.
waterstof	2,—.
zuurstof	15,82.
loodoxyde	59,44.

ROCHLEDER nam voor het ruberythrinezuur en zijne verbinding met loodoxyde de formules $C_{72}H_{40}O_{40}$ en 10 PbO, C_{72} H_{37} O_{37} aan.

Met zoutzuur verwarmd wordt het zuur gesplitst in *suiker* en *alizarine*, door ROCHLEDER aldus voorgesteld:

$C_{72} H_{40} O_{40} = C_{60} H_{30} O_{30} + C_{12} H_{10} O_{10}$.
ruberythrinezuur. alizarine.

Wij zijn niet geregtigd om de formule van ROCHLEDER aan te nemen, ten eerste, omdat de zamenstelling van het zuur zelf en van een loodzout van zulk eene gecompliceerde zamenstelling ons geene voldoende zekerheid geeft en ten tweede, omdat de formule van de alizarine, waardoor hij de splitsing van het zuur voorstelt, de noodige contrôle mist. Om de laatste reden kunnen wij ook de formules van LAURENT (1) niet aannemen, die in 1852 de vorming van alizarine aldus voorstelde:

$C_{22} H_{12} O_{12} + 3 HO = C_{10} H_3 O_3 + C_{12} H_{12} O_{12}$.
ruberythrinezuur. alizarine.

Toen SCHUNCK in 1851 zijn tweede onderzoek over de rubian bekend maakte, vergeleek ROCHLEDER (2) de eigenschappen van de rubian met die van het ruberythrinezuur en vond in beide stoffen zoo veel overeenkomst, zoo als men uit de eigenschappen en zamenstelling van beide stoffen kan waarnemen, dat hij de rubian van SCHUNCK voor onzuiver ruberythrinezuur hield. Er zouden echter nog nadere proefnemingen noodig zijn om de vermeende indentiteit te bewijzen; het is zeker opmerkelijk, dat de meeste eigenschappen en ook de zamenstelling van beide ligchamen veel overeenkomst aanbieden; een voornaam punt, hetgeen strijdt tegen het denkbeeld van ROCHLEDER, is het verschil van oplosbaarheid in koud water, daar het zuur van ROCHLEDER moeijelijk, de rubian zeer gemakkelijk in water oplosbaar is; misschien wordt de oplosbaarheid der rubian bevorderd door de aanhangende onzuiverheden.

De splitsing van het ruberythrinezuur in alizarine en suiker door emulsine gelukte ROCHLEDER niet. Hij meende dat ook de *morindine* van ANDERSON, aanwezig in den wortel der *Morinda citrifolia*, identisch is met het ruberythrinezuur.

---

(1) Annales de Chimie et de Physique, (3) XXXVI, 330.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXII, 205.

QUERCITRINE (CHEVREUIL), QUERCITRONZUUR (BOLLEY) of QUERCITREÏNE (PREISSER).

CHEVREUIL (1) was de eerste, die den bast der *Quercus nigra* L., ook genoemd *Quercus tinctoria* MICHAUD, onderzocht en aan de gele kleurstof, welke hij er uit afzonderde, den naam van *quercitrine* gaf. Om haar te verkrijgen trok CHEVREUIL den bast met warm water en dampte het aftreksel voorzigtig uit, waarbij zich de kleurstof in goudgele blaadjes afscheidde. Aldus bereid is zij volgens BOLLEY (2) geene enkelvoudige stof, daar zij ook anorganische stoffen en looizuur zou bevatten. Daarom volgde hij in 1841 deze bereidingswijze. Hij trok in een deplaceertoestel 1 deel poeder van den bast met ongeveer 6 deelen alcohol van 0,840 sp. gew., en sloeg uit de alcoholische tinctuur het looizuur door vischlijm of door kalk neder, zonderde het nederslag door filtratie af, verwijderde uit het filtraat den alcohol door destillatie, voegde bij het terugblijvende een gelijk volumen water en dampte de vloeistof zeer langzaam uit. De gele stof, die zich afscheidde, werd door oplossing in absoluten alcohol, bijvoeging van water en langzame uitdamping gezuiverd.

Volgens BOLLEY is de quercitrine een geel krystallijn ligchaam, zonder reuk en bijna zonder smaak, oplosbaar in 400 deelen kokend water en 4 tot 5 deelen watervrijen alcohol. Zij blijft in de lucht onveranderd, hare oplossing wordt na eenigen tijd bruin rood. Aan drooge destillatie onderworpen gaat er eene gele vloeistof over, welke tot eene helder gele massa stolt. Met bruinsteen en zwavelzuur verwarmd, levert zij mierenzuur.

BOLLEY veranderde den naam quercitrine in *quercitronzuur, acidum quercitricum*, omdat hare oplossing eene flaauw zure reactie vertoont en de eigenschap bezit om bases te verzadigen.

---

(1) CHEVREUIL. Leçons de Chimie appliqueé à la teinture.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXVII, 101.

Op 100° gedroogd vond BOLLEY haar zamengesteld uit:

koolstof	52,52	52,95	52,03	52,76	52,03.
waterstof	4,87	4,94	4,81	5,19	5,07.
zuurstof	42,61	42,11	43,16	42,05	42,90.

BOLLEY maakte van het loodzout gebruik om het aequivalentgewigt te bepalen en bereidde het door eene alcoholische oplossing van het zuur met eene alcoholische oplossing van azijnzuur loodoxyde neder te slaan en het nederslag met kokend water af te wasschen, tot dat het doorgezegen vocht slechts eene flaauwe loodreactie en volstrekt geene gele kleur meer vertoonde.

Op 100° gedroogd vond hij deze verbinding zamengesteld uit

koolstof	33,68.		
waterstof	3,11.		
zuurstof	26,21.		
loodoxyde	37,—	36,87	37,20.

Uit deze ontledingen leidde BOLLEY als formule voor het zuur $HO, C_{16} H_{16} O_9$ en als die voor het loodzout $PbO, C_{16} H_{16} O_9$ af.

PREISSER (1) was in 1844 van meening, dat de genoemde bast geene gele kleurstof, doch wel een kleurloos ligchaam bevat, hetwelk door opneming van 4 aeq. zuurstof in een geel ligchaam, BOLLEY's quercitrine, door hem *quercitreïne* genoemd, overgaat; de kleurlooze stof noemde hij quercitrine en gaf er de formule $C_{32}H_{30}O_{14}$ aan, zoo dat dan de quercitreïne de formule $C_{32}H_{30}O_{18}$ zou bezitten.

De quercitreïne gaat met loodoxydehydraat eene goudgele verbinding aan, welke PREISSER zamengesteld vond uit:

koolstof	41,53.
waterstof	3,33.
zuurstof	31,20.
loodoxyde	23,94.

In 1853 leverde RIGAUD (2) het bewijs, dat ook de quercitrine van BOLLEY tot de glucosiden behoort, daar

(1) Journal für practische Chemie, XXXII, 151.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVIII, 136.

zij door de behandeling met zuren gesplitst wordt in *quercetine* en *suiker*. De uitkomsten van zijn onderzoek maakte hij (1) in 1854 bekend.

Hij vond haar oplosbaar in 425 deelen kokend water, oplosbaar in warm azijnzuur, gemakkelijk oplosbaar in verdunde ammonia en in sodaloog, weinig oplosbaar in aether en bijna onoplosbaar in koud water. De oplossing in ammonia wordt in de lucht donkerder van kleur. De waterige of alcoholische oplossing geeft met ijzerchlorid, zelfs na eene vier- of vijfhonderdvoudige verdunning, eene donker groene kleur zonder nederslag. Even als met bruinsteen en zwavelzuur levert zij ook met zure chromiumzure potasch mierenzuur.

Door sterk zwavelzuur wordt zij ontleed, door sterk salpeterzuur worden er stikstofoxyde, koolzuur en zuringzuur gevormd; sterk zoutzuur lost haar in de koude slechts weinig op, doch door verwarming scheiden zich krystallen van gekleurde quercetine af.

In het luchtledige gedroogd vond RIGAUD de quercitrine zamengesteld uit:

koolstof	53,04	53,47	53,66.
waterstof	5,03	4,91	5,22.
zuurstof	41,93	41,62	41,12.

Door de vergelijking dezer ontledingen zien wij, dat RIGAUD een weinig meer koolstof dan BOLLEY vond, hetgeen volgens GERHARDT (2) toe te schrijven is aan het verschil in temperatuur, waaraan de quercitrine in de twee gevallen is blootgesteld, want telt men 1 aeq. water op bij de uitkomsten door RIGAUD verkregen, zoo komen zij nagenoeg met de analyses van BOLLEY overeen.

Uit de hoeveelheid quercetine en suiker, welke door de behandeling van quercitrine met verdund zwavelzuur ontstaan, bepaalde RIGAUD de formules der quercitrine en quercetine. Hij vond 44,35 °/₀ suiker en 61,44 °/₀ quercetine; de suiker verschilt in zamenstelling en eigenschappen geheel en al met druivensuiker, daar zij geelachtig van kleur is, volgens de waarnemingen van ZAM-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 283.
(2) GERHARDT. Traité de Chimie organique, IV, 831.

MINER geen rotatievermogen bezit en zamengesteld is volgens de formule $C_{12} H_{15} O_{15}$.

Uit zijne onderzoekingen leidde RIGAUD de volgende formule af om de ontleding der quercitrine voor te stellen:

$$C_{36} H_{19} O_{21} + 5 H O = C_{24} H_{9} O_{11} + C_{12} H_{15} O_{15}.$$

quercitrine. quercetine.

In 1854 leidde WURTZ (1) uit de waarnemingen van RIGAUD als formule voor de quercitrine $C_{38} H_{20} O_{22}$ en voor de quercetine $C_{26} H_{10} O_{12}$ af, zoo dat dan de splitsing op de volgende wijze moet voorgesteld worden:

$$C_{38} H_{20} O_{22} + 2 H O = C_{26} H_{10} O_{12} + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

quercitrine. quercetine.

De formule door RIGAUD voor de quercitrine opgegeven komt mij waarschijnlijker voor dan die van BOLLEY of PREISSER, daar zij niet alleen afgeleid is uit de procentische zamenstellingen der splitsings-producten, maar ook uit de hoeveelheid daarvan, welke zeer goed overeenkomen met de hoeveelheid door berekening verkregen.

De hoeveelheid suiker zou namelijk 44,66 °/₀ en die der quercetine 59,80 °/₀ moeten bedragen, terwijl de berekende procentische zamenstelling de volgende is:

koolstof	53,59.
waterstof	4,71.
zuurstof	41,70.

WURTZ voerde geene gronden aan, welke het aannemen zijner formule boven die van RIGAUD verkieslijk maken.

In 1855 vond HLASIWETZ, (2) dat het *rutinezuur* voorkomende in de *Capparis spinosa* identisch is met quercitrine.

KÖNIG (3) bewees in 1857, dat de gele kleurstof, die sedert eenige jaren onder den naam van *flavine* uit Amerika naar Engeland wordt overgevoerd, onzuivere quercitrine is, daar zij, na uit azijnzuur gekrystalliseerd te zijn, ge-

(1) Annales de Chimie et de Physique, (3) XLII, 246.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCVI, 123.
(3) Journal für practische Chemie, LXXI, 98.

heel en al dezelfde zamenstelling en eigenschappen als de quercitrine bezit.

QUERCETINE.

Zoo als reeds gezegd is, werd de quercetine het eerst door RIGAUD (1) bereid. Hij verkreeg haar door de kokende waterige oplossing der quercitrine met verdund zwavelzuur te verwarmen; langzamerhand zet zich de quercetine in citroengele, krystallijne vlokken af.

Volgens RIGAUD vormt de quercetine een citroengeel poeder met een' groenachtigen tint. Zij is smakeloos, reukeloos, weinig oplosbaar in kokend water, gemakkelijk oplosbaar in alcohol en ook in warm azijnzuur. Zij bezit het karakter van een zwak zuur, is in water, hetwelk een weinig bijtende potasch of soda bevat, met eene gele kleur oplosbaar; hare oplossing in ammonia wordt in de lucht donkerder van kleur. Zij smelt door verhitting op platina en verbrandt. Met ijzerchlorid neemt zij eene groene kleur aan.

RIGAUD vond haar zamengesteld uit:

koolstof	59,15	59,05	59,26	59,48.
waterstof	4,05	4,35	4,27	3,84.
zuurstof	36,80	36,60	36,47	36,68.

TANNINE, ACIDUM TANNICUM, ACIDUM GALLOTANNICUM of GALNOTENLOOIZUUR.

In 1813 vinden wij reeds van *tannine*, als eene stof in de galnoten aanwezig, gewag gemaakt door PELLETIER (2), die vermoedde, dat zij geen enkelvoudig ligchaam zoude zijn, en het was in 1815 het eerste

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 283.

(2) Annales de Chimie, LXXXVII, 103.

BERZELIUS (1), die hare zamenstelling bepaalde, zijnde deze (berekend met het oude aequivalentgewigt der koolstof):

koolstof 41,160.
waterstof 4,186.
zuurstof 54,654.

doch hij besloot uit de groote overeenkomst, welke hij meende, dat er bestond tusschen het looizuur en het galnotenzuur, dat beide ligchamen gelijke volumina koolstof en waterstof bevatten en alleen verschillen moesten in de zuurstof, zoo dat hij de formule $C_6\ H_3\ O_4$ aannam; het door BERZELIUS genoemde galnotenzuur was echter brandig galnotenzuur, daar hij meende, dat het galnotenzuur om volkomen zuiver te zijn, gesublimeerd moest worden.

In 1832 vond BRACONNOT (2) ook looizuur in de *eikenschors*, doch STENHOUSE (3) bewees in 1843, dat genoemd looizuur niet identisch is met dat uit de galnoten, daar het hem niet gelukte uit het eerste galnotenzuur op de gewone wijze te bereiden of door verhitting brandig galnotenzuur te verkrijgen.

In 1834 maakte J. PÉLOUZE (4) zeer belangrijke waarnemingen omtrent de tannine bekend en gaf de volgende bereidingswijze op.

In een toestel bestaande uit eene lange glazen buis, welke op eene glazen karaf rust, aan het bovenste einde door een glazen stop en van onderen aan het naauwere einde door een stukje katoen gesloten is, brenge men fijn poeder van galnoten. Men drukke het poeder zacht in de buis en als deze daarmede half gevuld is, vulle men haar geheel met aether uit den handel en sluite haar. Den volgenden dag vindt men in de karaf twee lagen; de eene, die zeer ligt en vloeibaar is, neemt de bovenste plaats in, terwijl de onderste eene ligt gele kleur en eene siroopachtige hoedanigheid bezit. Men gaat zoolang voort met het uittrekken met aether, tot dat men zich verzekerd heeft, dat het volumen van de onderste

(1) Annales de Chimie, XCIV, 320.
(2) Annales de Chimie et de Physique, L, 381.
(3) Annalen der Chemie und Pharmacie, XLV, 17.
(4) Annales de Chimie et de Physique, LIV, 337.

laag niet merkbaar wordt vermeerderd; alsdan scheidt men de twee lagen, verwarmt de bovenste om den aether door destillatie terug te verkrijgen, wascht de onderste eenige malen met aether af en brengt haar in eenen oven of onder de luchtpomp om te droogen. Daarbij vermeerdert het volumen aanmerkelijk en de tannine blijft als eene sponsachtige massa terug, welke somtijds wit, doch meestal flaauw geel van kleur is. Op deze wijze verkreeg PÉLOUZE 35 tot 40 °/₀ zuivere tannine.

De bovenste laag bevat aether, water, galnotenzuur, een weinig tannine en nog onbekende ligchamen.

Gebruikt men watervrijen aether en goed gedroogde galnoten, zoo verkrijgt men op deze wijze geene tannine, waarvoor PÉLOUZE als reden opgaf, dat de drooge tannine nagenoeg onoplosbaar is in watervrijen aether, terwijl zij met waterhoudenden aether eene dikke siroop vormt. Van daar dat, bij het in aanraking brengen van zeer fijn poeder van galnoten met waterhoudenden aether, de tannine zich meester zal maken van het water en met het water en eene zekere hoeveelheid aether eene zeer dikke siroop zal vormen, welke, zwaarder dan aether zijnde, de laagste plaats zal trachten in te nemen en grootendeels het eerste zal uitvloeijen.

PÉLOUZE gaf de volgende eigenschappen der tannine op.

Zij is bijna ongekleurd, bezit een' adstringerenden smaak, is reukeloos, zeer oplosbaar in water met eene zure reactie, ook oplosbaar in alcohol, en weinig oplosbaar in watervrijen aether; zij kan niet in krystallen verkregen worden en verbrandt geheel door verhitting op platinablik. Hare oplossing ontleedt de koolzure alcaliën onder opbruising en geeft met de meeste metaalzouten nederslagen; met zouten van ijzeroxydule wordt de oplossing niet troebel, maar met zouten van ijzeroxyde geeft zij een donker blaauw bezinksel. Eene geconcentreerde oplossing wordt overvloedig wit nedergeslagen door zout-, salpeter-, phosphor- en arsenikzuur, doch niet door zuring-, wijnsteen-, melk-, azijn-, citroen-, barnsteen-, selenig- en zwaveligzuur. Salpeterzuur levert door verwarming eene groote hoeveelheid zuringzuur. De

zouten van cinchonine, chinine, brucine, strychnine, codeïne, narcotine en morphine geven met oplossingen van tannine witte nederslagen, welke in water bijna onoplosbaar, doch in azijnzuur oplosbaar zijn.

Wat de verhouding van tannine tot aether aangaat, zoo heb ik de opgave van MOHR (zie later) bevestigd gevonden, dat de tannine zeer oplosbaar is in watervrijen aether en daarmede eene siroopachtige vloeistof levert. Zouten van ijzeroxydule brengen in het eerste oogenblik geene verandering te weeg in de oplossing van tannine, doch zeer spoedig wordt zij ligt violet gekleurd, de oplossing wordt hoe langer zoo donkerder en eindelijk donker blaauw. De overige eigenschappen, die PÉLOUZE vermeldde, komen met de waarheid overeen.

WITSTOCK maakte vroeger bekend, dat de morphinezouten, als zij geheel vrij van narcotine zijn, niet nedergeslagen worden door een aftreksel van galnoten, maar PÉLOUZE bevond, dat dit aftreksel versch bereid zijnde, even goed als de taunine zelf zuivere morphinezouten nederslaat, terwijl dit aftreksel ze niet meer nederslaat, als het eenigen tijd bereid is geweest. Deze eigenschap wordt door PÉLOUZE toegeschreven aan het galnotenzuur, hetwelk zich in het aftreksel der galnoten vormt, want eene koude oplossing van dit zuur lost gemakkelijk het nederslag op, dat in morphinezouten gevormd wordt of door tannine of door een aftreksel van galnoten. Deze waarneming van PÉLOUZE heb ik bevestigd gevonden en ik heb mij ook overtuigd, dat de reden, die PÉLOUZE er voor geeft, de ware is.

De oplossing van tannine, in een overvloed eener oplossing van lijm gegoten, vormt een wit, ondoorschijnend bezinksel, hetwelk in de bovenstaande vloeistof oplosbaar is, en wel vooral door verwarming; maar als daarentegen de tannine in overvloed aanwezig is, dan lost het nederslag zich door verwarming niet op, doch vereenigt zich tot eene grijsachtige elastieke massa. In beide gevallen kleurt het gefiltreerde vocht de zouten van ijzeroxyde blaauw.

Als methode om galnotenzuur in tannine te ontdekken, beval PÉLOUZE aan, om in de oplossing een stuk dier-

lijke huid, welke door kalk van het haar beroofd is, te leggen, de oplossing nu en dan om te roeren en te filtreren; als de tannine zuiver is, dan wordt alles door de huid opgenomen, en het filtraat zal met zouten van ijzeroxyde niet de minste kleur geven, en na uitdamping niets achterlaten. Is echter slechts vier of vijf duizendste deelen galnotenzuur aanwezig, dan zal het filtraat door zouten van ijzeroxyde terstond blaauw gekleurd worden. Versch nedergeslagen aluinaardehydraat neemt de tannine dadelijk uit hare oplossing weg en vormt daarmede eene geheel onoplosbare verbinding.

PÉLOUZE vond de tannine, na ze op 120° gedroogd te hebben, zamengesteld uit:

koolstof	51,07	50,87	50,50	50,80.
waterstof	4,—	4,37	4,28	4,15.
zuurstof	44,93	44,76	45,22	45,05.

Uit deze zamenstelling en die van de verbinding met loodoxyde leidde PÉLOUZE de formule C_{18} H_9 O_{12} af. Aan eene temperatuur van kokende olie blootgesteld, vormt zij water, koolzuur, en eene zwarte terugblijvende stof, *metagalnotenzuur*, door PÉLOUZE voorgesteld als volgt:

$$2\,C_{18}\,H_9\,O_{12} = C_{33}\,H_{11}\,O_{11} + 3\,CO_2 + 7\,HO.$$

tannine. metagalnotenzuur.

Als men haar slechts op 210° tot 215° verhit, dan verkrijgt men koolzuur, brandig galnotenzuur en metagalnotenzuur.

Naar aanleiding van de zure reactie en de eigenschap om zich met bases tot zouten te verbinden, veranderde PÉLOUZE den naam tannine in *acidum tannicum*, *looizuur*.

PÉLOUZE vestigde ook zijne aandacht op de omstandigheden, waaronder het looizuur in galnotenzuur veranderd wordt en bevond, dat eene zeer verdunde waterige oplossing van looizuur langzaam zuurstofgas opslorpt, een even groot volumen koolzuurgas laat ontwijken, en na eenige weken ongekleurde krystallen van galnotenzuur afzet; bij afwezigheid van zuurstof kan men de oplossing maanden lang zonder de minste verandering bewaren. Daar de galnoten eene groote hoeveelheid looizuur en volgens RICHTER slechts 3,5 %

galnotenzuur bevatten, zoo nam PÉLOUZE aan, dat de vorming van het galnotenzuur moet worden toegeschreven aan de verandering van looizuur onder den invloed van *water* en *lucht*, en hij hield het voor waarschijnlijk, dat de geringe hoeveelheid galnotenzuur, die men uit de gedroogde galnoten direct door uittrekken met absoluten alcohol kan verkrijgen, afkomstig is van de verandering, die de tannine gedurende het droogen der galnoten heeft ondergaan. Deze laatste beschouwing van PÉLOUZE, omtrent de aanwezigheid van galnotenzuur in geheele galnoten, geloof ik dat geheel en al waar is, hoewel de verandering van looizuur in galnotenzuur niet plaats heeft onder de werking van water en lucht, doch van *water* en *pectase* (zie bladz. 170), en, wat zijne waarneming betreft, dat looizuur zuurstof opslorpt en koolzuur daarvoor in de plaats geeft, zoo geloof ik aan de juistheid dezer waarneming niet te mogen twijfelen; met de gevolgtrekking van PÉLOUZE ben ik het echter niet eens, en geloof door de waarnemingen van ROBIQUET in 1837 en van ANTON LAROCQUE geregtigd te zijn om aan te mogen nemen, dat de zuurstof der lucht *niet* bepaald noodzakelijk is om uit het looizuur galnotenzuur te doen vormen; het is echter zeer goed mogelijk dat de zuurstof de verandering bespoedigt.

In 1834 bepaalde LIEBIG (1) de zamenstelling van het galnotenlooizuur en vond het bestaande uit

koolstof	51,77.
waterstof	4,12.
zuurstof	44,11.

LIEBIG nam $C_{18}\ H_8\ O_{12}$ als formule aan, waaruit men gemakkelijker de vorming van galnotenzuur en koolzuur kan verklaren, want 1 aeq. looizuur zou door opneming van 4 aeq. zuurstof veranderd worden in 2 aeq. gekrystalliseerd galnotenzuur en 2 aeq. koolzuur doch brengt men zulks in formule

$$C_{18}\ H_8\ O_{12} + 4\,O = 2\,(HO, C_7\ H_3\ O_5) + 2\,CO_2,$$

galnotenlooizuur. galnotenzuur.

zoo ziet men, dat er in het eerste lid twee aeq. kool-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, X, 172.

stof meer zijn dan in het tweede, zoo dat ik geloof, dat het aangehaalde tijdschrift de zaak foutief vermeld heeft. Beter kan men zich deze ontleding op de volgende wijze voorstellen:

$C_{18} H_8 O_{12} + 8 O = 2 (HO, C_7 H_3 O_5) + 4 CO_2.$
galnotenlooizuur. galnotenzuur.

Ten gevolge van de beschouwing van LIEBIG, hervatte PÉLOUZE (1) in hetzelfde jaar zijne onderzoekingen, en hield de vorming van galnotenzuur op eene der volgende wijzen voor waarschijnlijk:

$C_{12} H_8 O_8 + 10 O = C_7 H_3 O_5 + 5 CO_2 + 3 HO.$
galnotenlooizuur. galnotenzuur.

$2 C_{18} H_9 O_{12} + 30 O = 3 C_7 H_3 O_5 + 15 CO_2 + 9 HO.$
galnotenlooizuur. galnotenzuur.

doch bij zijne ontledingen was het een vreemd verschijnsel, dat hij steeds meer koolstof en minder waterstof verkreeg, dan volgens de berekening uit de formule mogelijk kon zijn; daarom trachtte hij genoemd verschil op te sporen en kwam tot de overtuiging, dat het moest worden toegeschreven aan aetherdamp door kleine blaasjes ingesloten, welke gedurende het droogen der siroop gevormd worden.

Om dezen aetherdamp volkomen uit te drijven, bragt hij het looizuur tot een zeer fijn poeder, droogde het en onderwierp het op nieuw aan de ontleding, zoo dat hij de volgende uitkomsten verkreeg:

koolstof	50,59	50,65.
waterstof	3,84	3,77.
zuurstof	45,57	45,58.

Door deze nieuwe ontledingen en de beschouwing van LIEBIG geleid, nam ook PÉLOUZE de formule $C_{18} H_8 O_{12}$ aan, welke beter aan de gevondene zamenstelling voldoet dan $C_{18} H_9 O_{12}$.

In ditzelfde jaar beval HENRY (1) het galnotenlooizuur aan om alcaloïden quantitatief te bepalen, en wel in het bijzonder voor de bepaling van het gehalte aan

(I) Annalen der Chemie und Pharmacie, X, 210.
(2) Journal de Pharmacie, XX.

alcaloïden in de kinabasten; zijne methode berust op titratie; zij bepaalt hoe veel eener oplossing van looizuur men noodig heeft om al de alcaloïden neder te slaan en wordt door hem *alcaloïmetrie* genoemd; de oplossing van het looizuur moet te voren op de zuivere alcaloïden getitreerd zijn.

Deze methode om alcaloïden te bepalen kan benaderend zijn, doch als naauwkeurig is zij niet aan te bevelen, daar zij uit aftreksels van plantendeelen, waarin meerdere alcaloïden aanwezig zijn, meestal deze alcaloïden gezamenlijk nederslaat, zoo als chinine en cinchonine, strychnine en brucine, en ten tweede omdat er altijd door het looizuur gelijktijdig kleurstoffen worden nedergeslagen.

In 1835 vervolgde HENRY (1) zijn onderzoek over de verbindingen van looizuur met alcaloïden en gaf de volgende eigenschappen van deze verbindingen op.

Zij zijn wit, kaasachtig, naauwelijks in koud water oplosbaar, iets oplosbaarder door verwarming; de verwarmde oplossing wordt door bekoeling troebel en de verbinding scheidt zich als eene harsachtige massa op de oppervlakte af. Zij zijn in sommige verdunde zuren en in kokenden alcohol oplosbaar; de alcoholische oplossing vertoont eene zure reactie; zij zijn niet in staat zich in krystallen af te scheiden. Door hydraten van metaaloxydes, zoo als van ijzer, lood, tin, antimonium, barium, calcium, magnesium worden zij meer of minder gemakkelijk ontleed en het alcaloïd kan met alcohol worden uitgetrokken.

In 1837 onderzocht ROBIQUET (2) opzettelijk de omstandigheden, waaronder het galnotenzuur uit het galnotenlooizuur gevormd wordt. Hij bewees, dat de toetreding der lucht niet noodzakelijk is om het looizuur in de galnoten aanwezig zijnde, in galnotenzuur te veranderen; dat zuiver looizuur in water opgelost, na acht maanden slechts eene hoeveelheid galnotenzuur levert gelijk aan de helft van het gebruikte looizuur, terwijl

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XV, 303.
(2) Annales de Chimie et de Physique, LXIV, 386.

geheele galnoten daartoe slechts eene maand noodig hebben. Volgens de tot op dien tijd aangenomene formules van het galnotenlooizuur en galnotenzuur, zoude men bij den volkomen overgang van het eerste in het laatste zuur slechts 10 % verlies van het gebruikte galnotenlooizuur kunnen hebben. Het verlies van 40 % was dus niet toe te schrijven aan ontleding van het galnotenzuur, want het zuur verkregen door galnoten een jaar met water bevochtigd in de lucht te laten staan, verschilde in hoeveelheid weinig van het zuur na veel korteren tijd verzameld. Evenmin is de schimmel een product van de ontleding van galnotenzuur, want ROBIQUET liet eene waterige oplossing van tannine na bijvoeging van alcohol een' langen tijd staan, zoo dat de vorming van schimmel volkomen vermeden werd, maar toch werd er niet meer galnotenzuur dan vroeger verkregen. Wat het verschil in tijd aangaat om zuivere tannine in galnotenzuur en om de tannine, als zij nog in de galnoten aanwezig is, daarin te doen veranderen, dit moet worden toegeschreven aan andere ligchamen, welke in de galnoten aanwezig zijn, en de verandering der tannine gemakkelijk maken; want als men galnoten met weinig water uittrekt, zoo dat hoofdzakelijk enkel looizuur wordt opgelost, zoo kan men deze oplossing in hermetisch geslotene fleschen onveranderd bewaren, doch gebruikt men meer water tot het uittrekken, zoo dat er ook andere stoffen opgelost worden, dan vormt zich spoedig galnotenzuur. Door deze onderzoekingen werd ROBIQUET tot de beschouwing geleid, dat het galnotenlooizuur zoude te beschouwen zijn, als bestaande uit *galnotenzuur* en een *koolwaterstof:*

$$\underset{\text{galnotenlooizuur.}}{C_{18}\,H_{8}\,O_{12}} = \underset{\text{galnotenzuur.}}{2(HO,\,C_{7}\,H_{3}\,O_{5})} + H\,C_{4}.$$

Dat de gemakkelijke verandering van looizuur in galnotenzuur moet worden toegeschreven aan andere ligchamen in de galnoten aanwezig, is in 1853 door E. ROBIQUET, den zoon van den zoo even genoemden scheikundige, voldoende bewezen.

In 1839 bepaalde onze beroemde landgenoot MULDER(1) de zamenstelling der verbindingen van looizuur met lijm en leidde uit de neutrale verbinding de formule van het zuur af. Om deze verbinding te bereiden werd eene oplossing van vischlijm met een' grooten overvloed looizuur nedergeslagen en uit de hoeveelheid looizuur, die de lijm tot zich nam en uit de procentische zamenstelling de formule afgeleid. Op 100 deelen drooge vischlijm bedroeg de hoeveelheid looizuur 135 deelen.

Als formule dezer verbinding gaf MULDER $C_{31} H_{17} N_2 O_{16}$, welke men kan splitsen in $C_{13}H_{10}N_2O_5+C_{18}H_5O_9+2$ aq. zoo dat $C_{18}\ H_5\ O_9$ de formule voor het watervrije looizuur zoude zijn, doch wij mogen het er voor houden, dat de formule der gelatine met nog te weinig zekerheid bekend is, om daaruit de formule van het looizuur af te leiden, terwijl ook de gelatine met het looizuur verschillende verbindingen vormt; daarenboven, hoewel de formule van het galnotenlooizuur nog niet bekend is, bezitten wij toch andere meer naauwkeurige methoden om te trachten de formule van het looizuur te bepalen, zoo als voornamelijk de hoeveelheid en de zamenstelling der splitsingsproducten, gevormd door de behandeling van het galnotenlooizuur met minerale zuren, terwijl de verbindingen van zware metaaloxydes met het looizuur die ons ook aan de hand geven.

H. WACKENRODER (2) onderzocht in 1841, welke verandering eene oplossing van galnotenlooizuur door het koken onder vrije toetreding der lucht ondergaat.

Hij liet eene oplossing van twee deelen galnotenlooizuur in 100 deelen water gedurende twaalf uren koken in eene opene flesch, onder aanvulling van het verdampende water, en bemerkte door het koken bijna geene verandering; de oplossing werd daarop zeven maanden aan zich zelve overgelaten in eene flesch, welke er half mede gevuld en met een kurk gesloten was en na dezen tijd vond hij slechts sporen van galnotenzuur in de vloeistof. Eene tweede oplossing, bevattende $\frac{2}{3}$ % looizuur, werd, na acht uren

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXI, 124.
(2) Journal für practische Chemie, XXIV, 28.

koken, zeven maanden aan zich zelf overgelaten, na welken tijd het zuur grootendeels in *humuszuur*, voor een zeer klein gedeelte slechts in galnotenzuur veranderd was. Eene derde waterige oplossing was, na zeven maanden aan de toetreding der lucht blootgesteld te zijn geweest en zonder vooraf gekookt te hebben, volkomen in galnotenzuur en niet in humuszuur veranderd.

Ook in dit zelfde jaar onderzocht ANTON LAROCQUE (1) den invloed, dien sommige ligchamen op de verandering van looizuur in galnotenzuur uitoefenen en vond, dat alcohol, kwikoxyde, salpeter-, zout- en zwavelzuur, bromium, terpentijnolie, kreosoth, zuring-, azijn- en blaauwzuur de verandering zeer vertragen, dat arsenikzure soda en sublimaat minder verstorend werken, dat camphor, citroenzuur en cinnaber geene werking uitoefenen, en dat wijnsteenzuur de verandering schijnt te bespoedigen. Om de werking dezer ligchamen te beproeven, maakte hij gebruik van de eigenschap van zwavelzure chinine om het looizuur neder te slaan, en vergeleek de hoeveelheid van het nederslag, hetwelk hij op deze wijze verkreeg van eene oplossing van looizuur, welke na bijvoeging van eene der genoemde stoffen een' zekeren tijd aan de lucht was blootgesteld geweest, met de hoeveelheid looizure chinine, die hij uit eene oplossing eener gelijke hoeveelheid zuiver looizuur afscheidde, die even lang aan de werking der lucht was blootgesteld geweest.

Daarenboven bevond LAROCQUE, dat looizuur, in aanraking gebragt met water en galnoten, te voren met aether uitgetrokken zijnde, in eene geheel gevulde flesch toch in galnotenzuur overgaat, zonder de vorming van schimmel, zoo dat de zuurstof der lucht voor deze verandering niet noodig is. Ook maakte hij bekend, dat het ferment der galnoten suiker in alcohol en koolzuur kan veranderen, en dat biergist, vleesch en kaas, even als het ferment der galnoten zelf, het looizuur in galnotenzuur kunnen doen overgaan.

STENHOUSE (2) vond in 1843 het looizuur voorko-

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, XXVII, 197.
(2) Philosophical Magazine, XXIII, 337.

mende in de *sumak* indentisch met dat in de galnoten aanwezig.

DOMINÉ (1) toonde in 1845 aan, dat de aanwezigheid van water in den aether noodzakelijk is, om het looizuur uit de galnoten te verkrijgen, want drooge galnoten, met watervrijen aether behandeld, leverden hem bijna geen zuur, terwijl daarentegen galnoten met vochtigheid verzadigd hem veel zuur opleverden. Daarom beval hij als de beste bereidingswijze aan, om poeder van galnoten, hetwelk drie of vier dagen aan eene vochtige atmospheer was blootgesteld geweest, met gewonen aether uit te trekken en het zuur door uitdamping van het aetherische aftreksel verkregen, dat nog niet geheel zuiver was, met gelijke deelen water en aether te schudden volgens het voorschrift van GUIBOURT (2), waardoor men drie lagen zal verkrijgen, zijnde de onderste eene oplossing van zuiver looizuur.

De waarneming van DOMINÉ, dat watervrije aether uit drooge galnoten de tannine niet kan uittrekken, is juist en was ook reeds aan PÉLOUZE bekend, en om deze reden vinden wij reeds door hem aanbevolen om gewonen aether uit den handel tot het uittrekken van galnoten te bezigen, daar deze altijd waterhoudend is, doch met de verklaring, die PÉLOUZE voor de werking des aethers opgaf, kan ik mij, zoo als reeds gezegd is, niet vereenigen ten gevolge der onderzoekingen van MOHR (3) in 1847, waarvan de hoofduitkomsten de volgende zijn.

Voegt men bij geheel watervrijen aether van 0,725 sp. gew. zuivere tannine, zoo lost zij zich na eenigen tijd tot eene siroopachtige vloestof op, welke zich met den overigen aether niet vermengt, doch zich na het omschudden weder afscheidt. Gaat men met de bijvoeging van tannine voort, zoo neemt de siroopachtige laag toe en ten laatste wordt de geheele hoeveelheid aether in zoodanige siroop veranderd. Daar er hier volstrekt geen water tegenwoordig was en verder de geheele hoeveelheid aether in de dikke oplossing overging, zoo was het duidelijk,

(1) Journal de Pharmacie, (3) V, 281.
(2) Revue scientifique, XIII, 32.
(3) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXI, 352.

dat de siroopachtige vloeistof eene oplossing van looizuur in aether en niet in water was. Deze siroop liet door uitdamping ongeveer 50 % droog looizuur achter. Het is echter een vreemd verschijnsel, dat eene aetherische oplossing van looizuur zich niet met meer aether laat vermengen en MOHR schreef hieraan de verkeerde beschouwing van PÉLOUZE toe.

Giet men bij de aetherische oplossing van looizuur, waarop nog aether drijft, een weinig water, dan verkrijgt men na het omschudden drie lagen; de onderste is looizuur in water opgelost, de middelste eene oplossing van looizuur in aether; de bovenste bestaat hoofdzakelijk uit aether, welke kleurstoffen en een weinig looizuur opgelost bevat. Voegt men in plaats van water een weinig alcohol bij de aetherische oplossing, dan wordt deze veel dunner en na eenig omschudden vermengen zich beide vloeistoffen tot eene dunne vloeistof, welke na uitdamping schoon looizuur achterlaat. De bijvoeging van een weinig alcohol bij den aether, welke dienen moet om de galnoten uit te trekken, is dus zeer voordeelig.

Daarom trachtte MOHR uit de galnoten door enkel uittrekken met alcohol looizuur te verkrijgen, doch het aldus verkregen zuur was niet volkomen in aether oplosbaar. Eene betere uitkomst leverde een mengsel, bestaande uit 4 vol. aether en 1 vol. alcohol van 90 %, terwijl door het gebruik van gelijke volumina alcohol en aether de hoeveelheid tannine zelfs 72,2 % bedroeg, welke echter, evenmin als de door enkel alcohol bereide, volkomen in aether oplosbaar was, doch er bleef zoo weinig terug, dat zij nagenoeg als zuiver te beschouwen was.

In 1852 maakte STRECKER (1) bekend, dat het looizuur door verwarming met verdund zwavelzuur gesplitst wordt in galnotenzuur en suiker en vond het zuur zamengesteld uit:

koolstof	51,4	51,5.
waterstof	3,9	3,9.
zuurstof	44,7	44,6.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXI, 248.

Als formule stelde hij $C_{40} H_{18} O_{26}$ en gaf de volgende vergelijking om de splitsing voor te stellen:

$$C_{40} H_{18} O_{26} + 10 HO = 2C_{14} H_8 O_{12} + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

galnotenlooizuur. galnotenzuur.

E. ROBIQUET (1) zette in 1853 de onderzoekingen voort van zijnen vader, den vroeger genoemden ROBIQUET, omtrent de omstandigheden, waaronder het looizuur in galnotenzuur veranderd wordt en kwam tot zeer belangrijke uitkomsten. Hij trok het poeder van galnoten met waterhoudenden aether, daarna met een mengsel van gelijke deelen waterhoudenden aether en alcohol van 0,847 sp. gew. en verwarmde het terugblijvende gedurende twaalf uren met water op eene temperatuur van 20° tot 25°. De waterige oplossing leverde met alcohol een wit nederslag en het uittrekken met water werd zoo lang voortgezet, tot zulks niet meer plaats had.

Het nederslag, door alcohol in deze waterige aftreksels verkregen, bedroeg na het droogen 3,15 °/₀ en bestond volgens ROBIQUET uit *pectine* en sporen van *pectinezuur*. Om te bewijzen, dat het nederslag uit pectine bestond, zoo vermeldde hij, dat hetzelf oplosbaar was in warm water, hetwelk eenige droppels ammonia of sporen van koolzure alcaliën bevatte. Deze oplossing leverde, na gekookt te zijn met zoutzuur, pectinezuur, hetwelk met salpeterzuur gekookt slijmzuur vormde. De eenige zelfstandigheid, waarmede men de pectine, na de zoo even genoemde eigenschappen, zou kunnen verwarren, is de gom, doch ROBIQUET overtuigde zich, dat deze niet aanwezig was, daar eene kokende oplossing door koolzure soda flaauw troebel werd, welke troebeling volkomen verdween door de bijvoeging van zoutzuur in geringen overvloed, waarbij niet het minste nederslag werd afgescheiden.

Het gelukte ROBIQUET niet om de pectine voldoende te zuiveren, ten einde hare zamenstelling te bepalen.

Om te weten of de pectine werkelijk als zoodanig

---

(1) Journal de Pharmacie et de Cihmie, (3) XXIII. 241.

in de galnoten aanwezig is, trok ROBIQUET ze spoedig uit met een mengsel van gelijke deelen aether en alcohol, welk mengsel de eigenschap bezit de tannine terstond op te lossen; het terugblijvende werd daarna met laauw water uitgetrokken, zoo lang tot het aftreksel geen' adstringerenden smaak meer bezat.

Deze waterige aftreksels werden door alcohol niet nedergeslagen, waaruit volgde, dat de pectine in de galnoten *niet* gevormd voorkomt; daarom vermoedde ROBIQUET, dat zij afkomstig zoude zijn van *pectose*, hetgeen hij bevestigd vond, daar het overgeblevene van de op deze wijze behandelde galnoten een' dag met water op eene temperatuur van 25° tot 30° getrokken zijnde, een aftreksel leverde, hetwelk met alcohol een groot nederslag van pectine leverde.

Hij onderzocht nu nog of de *pectase*, zijnde het *pectische ferment*, in de galnoten in den *op*losbaren of *onop*losbaren toestand voorkomt, en uit zijne proefnemingen leidde hij af, dat zij in beide toestanden daarin aanwezig is.

De *op*losbare modificatie vond hij in het looizuur, door aether met water verzadigd, en in dat door een mengsel van alcohol en aether uit de galnoten getrokken. Om haar aan te toonen werd het drooge looizuur (door uitdamping van beide aftreksels verkregen) elk afzonderlijk in zijn vijfvoudig gewigt water opgelost en de oplossingen eenige dagen aan eene temperatuur van 10° blootgesteld. Na vier dagen scheidden beide oplossingen eene stof af, welke de eigenschap bezat om de pectine in pectinezuur, het galnotenlooizuur in galnotenzuur te veranderen.

Door het onderzoek van het looizuur door uitdamping van het aetherisch aftreksel verkregen, is, dunkt mij, de aanwezigheid van oplosbare pectase duidelijk bewezen. Ik geloof echter dat het niet mogelijk is, haar op deze wijze aan te toonen in het looizuur door uitdamping van het alcoholisch aetherisch aftreksel bereid, want volgens de onderzoekingen van FRÉMY, wordt de *op*losbare pectase door alcohol in de *onop*losbare veranderd, hetwelk door ROBIQUET ook is aangetoond; hoe kan er dan in het poeder, op de beschrevene wijze ver-

kregen, pectase in den *op*losbaren toestand voorkomen, daar zij door den gebruikten alcohol *onop*losbaar is gemaakt? Of is deze onoplosbaar gemaakte pectase *op*losbaar in een mengsel van alcohol en aether; zoo zij daarin niet oplosbaar en de oplossing met de noodige voorzorgen bereid is, dan moet door den alcohol de pectase in de galnoten zelf reeds *onop*losbaar zijn gemaakt, en zoo dit niet het geval is geweest, dan kan men de eigenschap van het afgescheiden poeder om pectine in pectinezuur, galnotenlooizuur in galnotenzuur te veranderen, slechts toeschrijven aan mechanisch medegevoerde *onop*losbare pectase.

Om de pectase in de *onop*losbare modificatie aan te toonen, voegde ROBIQUET het poeder van galnoten, nadat het met aether, alcohol en daarna met water uitgetrokken was, bij eene oplossing van zuivere pectine en vond dat deze binnen twee dagen in pectinezuur veranderd was; het aldus nitgetrokken poeder van galnoten veranderde in vijf dagen het galnotenlooizuur in galnotenzuur. Ik geloof dat ook hier de *onop*losbare modificatie niet zonder bedenking bewezen is, want door den alcohol is het mogelijk, dat de *op*losbare pectase in de *onop*losbare is overgegaan.

Emulsine, biergist, legumine, planten- en dierlijk eiwit werken, volgens ROBIQUET, weinig op eene versche oplossing van looizuur, doch is de oplossing oud, zoo dat reeds een gedeelte galnotenzuur is afgescheiden, zoo heeft er alcoholgisting plaats.

Zoo als STRECKER meende bewezen te hebben, zoo geloofde ook ROBIQUET, dat het mogelijk is het galnotenlooizuur onder zekere omstandigheden te veranderen in galnotenzuur en suiker, doch hij houdt de suiker voor een ontledingsproduct en meent, dat het ligchaam, waarmede het galnotenzuur in het looizuur verbonden voorkomt, eene soort van gom en geene suiker is.

Uit de onderzoekingen van ROBIQUET kan men de aanwezigheid van *pectose* en *pectase* in de galnoten afleiden.

De pectase is het dus, die het looizuur zoo gemakkelijk in galnotenzuur verandert, als men vochtige galnoten aan de lucht blootstelt. Door de eigenschap der

oplosbare pectase om in aether oplosbaar te zijn, wordt het ons ook duidelijk, hoe het mogelijk is, dat eene oplossing van looizuur (door waterhoudenden aether uit de galnoten verkregen) galnotenzuur kan leveren.

Eene dergelijke ontleding, als STRECKER in 1852 waarnam, door de behandeling van galnotenzuur met verdund zwavelzuur, heeft volgens onderzoekingen van denzelfden scheikundige (1) in 1854 ook plaats gedurende de behandeling van looizuur met *alcaliën*, doch de suiker ondergaat nu eene verdere ontleding in *glucinezuur* en *apoglucinezuur*. Dezelfde splitsing heeft plaats bij de ontleding van looizuur met *gist*, zoo dat de suiker spoedig in koolzuur en alcohol overgaat, welke alcoholvorming reeds door BRACCONNOT werd waargenomen gedurende het lang staan van vochtige galnoten in de lucht.

STRECKER bepaalde met de grootste naauwkeurigheid de zamenstelling van het zuur. Om het volmaakt vrij van aether te verkrijgen, werd het in weinig water opgelost, de oplossing op een waterbad verwarmd om al den aether uit te drijven, de siroopdikke vloeistof in het luchtledige uitgedampt en de terugblijvende stof op 120° tot 130° verwarmd.

De gemiddelde procentische zamenstelling van tien ontledingen was:

koolstof	52,3.
waterstof	3,7.
zuurstof	44,—.

en STRECKER meende hieruit, in overeenstemming met de zamenstelling der zouten, als formule voor het galnotenlooizuur te mogen afleiden $C_{54}\ H_{22}\ O_{34}$ en de ontleding te mogen voorstellen als volgt:

$$C_{54}\,H_{22}\,O_{34} + 8\,HO = 3\,C_{14}\,H_6\,O_{10} + C_{12}\,H_{12}\,O_{12}.$$

galnoten- looizuur. galnoten- zuur.

Het gelukte hem niet de hoeveelheid suiker naauwkeurig te bepalen, daar hij slechts 15 tot 22 °/₀ verkreeg en zijne formule 29,1 °/₀ vordert. STRECKER nam aan, dat het looizuur een driebasisch zuur is, en leidde

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 328.

deze eigenschap af uit het gewigtsverlies van water, dat men waarneemt gedurende de verwarming van looizuur met loodoxyde, zoo dat de formule van het watervrije zuur $C_{14} H_{19} O_{21}$ zoude zijn. Hij bewees ook, dat de door BERZELIUS aangenomene verbindingen van looizuur met minerale zuren niet bestaan, doch dat het nederslag, hetwelk men verkrijgt door zuren te voegen bij eene oplossing van looizuur, bestaat uit looizuur verontreinigd met het gebruikte zuur, zoo dat de oorzaak van het nederslaan moet worden toegeschreven aan de geringe oplosbaarheid van looizuur in zuur bevattend water.

KUMMELL (1) vermeldde in 1856, dat het beste middel om het looizuur kleurloos te verkrijgen, is, hetzelve op te lossen in een mengsel van aether en alcohol, deze oplossing te trekken met dierlijke kool en weder te verdampen.

VINEN (2) onderzocht in hetzelfde jaar de galnoten van *Devonshire* en vond daarin tamelijk veel looizuur, doch minder dan in de galnoten van *Aleppo.*

Daar slechts enkele looizuren door middel van zuren kunnen gesplitst worden, zoo gaf ROCHLEDER (3) in 1857 aan de hand, om deze splitsing te beproeven met barythydraat onder afsluiting der lucht. Hij ontwikkelde waterstofgas en leidde dit, na afwassching, in eene kolf, waarin zich eene geconcentreerde oplossing van looizuur bevond.

Als de kolf geheel met waterstofgas gevuld was, werd door eene trechter de barytoplossing er bij gegoten onder verwarming der vloeistof. Het water, dat destilleerde, werd in een' ontvanger verzameld, waaraan tevens eene buis bevestigd was om den niet gecondenseerden waterdamp en het waterstofgas weg te voeren. Het waterstofgas verving hij eindelijk door koolzuurgas, waardoor de baryt afgescheiden en de splitsingsproducten in zuiveren toestand werden verkregen.

---

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XXIX, 62.
(2) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XXX, 290.
(3) Archiv der Pharmacie, (2) XCI, 69.

KAWALIER (1) onderwierp het galnotenlooizuur aan deze behandeling en verkreeg als splitsingsproducten galnotenzuur en een koolhydraat van de zamenstelling C_{12} H_{11} O_{11}, hetwelk geene suiker was, en daarin ook niet veranderd kon worden.

Of het ROCHLEDER werkelijk reeds gelukt is, op deze wijze andere looizuren te splitsen, wier splitsing op de gewone wijze tot heden nog niet gelukt was, heeft hij, zoover mij bekend is, nog niet openbaar gemaakt; ik houd het echter voor zeer waarschijnlijk, dat men door deze methode tot het doel zal kunnen geraken, hetwelk ROCHLEDER zich voorstelde. (Zie echter over de looizuren de algemeene beschouwing).

Uit eene reeks van onderzoekingen door W. KNOP in 1852 met zijnen broeder AD. KNOP (2) en later door den eersten scheikundige alleen ondernomen (3) leidde W. KNOP als uitkomst af, dat tot heden de juiste formule van het galnotenlooizuur niet met juistheid bekend is, niettegenstaande hij vooraf in 1855 C_{38} H_{16} O_{22} als formule had aangenomen.

In zijn laatste onderzoek maakte hij in hoofdzaak het volgende bekend, hetwelk te gelijk het positieve der vorige onderzoekingen bevat.

125 gram looizuur werd met eene oplossing van 125 gram gekrystalliseerde zwaveligzure soda in 1,5 Ned. kan water gedurende vier tot zes uren gekookt. Het eene ligchaam, waarin het looizuur gesplitst werd, was het galnotenzuur, dat werd afgescheiden door de ver uitgedampte vloeistof met 62 gram zuringzuur en slappen alcohol te koken; door den alcohol werd de zuringzure soda nedergeslagen en door uitdamping van het alcoholische filtraat, werden er krystallen van galnotenzuur gevormd en wel minstens 75 % van de gebruikte tannine. Op deze wijze werd er nog als direct splitsingsproduct een ligchaam van eene siroopachtige hoedanigheid

(1) Chemisch Centralblatt, 1857 No. 15 en Journal für practische Chemie, LXXIV, 41.

(2) Chemisch Centralblatt, 1852 No. 27.

(3) Chemisch Centralblatt, 1854 No. 54, 1855 No. 42 en No. 47, 1857 No. 24.

gevormd en daarenboven eene stof, ontstaan door de werking van zuringzuur en zwaveligzuur op het galnotenzuur, welke KNOP voor galnotenzuur aethyloxyde hield.

Om zoo veel mogelijk van de siroopachtige vloeistof, en haar vooral bevrijd van bijproducten te verkrijgen, gelukte het KNOP na vele vergeefsche moeite op de volgende wijze zijn doel te bereiken. 120 gram looizuur werd met 15 gram gekrystalliseerde zwaveligzure soda gekookt tot de massa sterk schuimde; de stof werd in sneeuw afgekoeld, waardoor ze vast werd, op eene zachte temperatuur gedroogd en fijn gewreven.

Volgens KNOP bestond dit poeder:

koolstof	31,79.
waterstof	3,12.
zwaveligzuur	10,—.
zwavelzuur	2,78.
zuurstof	41,03.
soda	11,28.

en door het aftrekken van de zwavel en soda zoude er voor de organische stof overblijven:

koolstof	41,77.
waterstof	4,11.
zuurstof	54,12.

In deze organische stof kan men drie stoffen aannemen, namelijk *ellagzuur*, eene *roode kleurstof* en *galnotenzuur*. Het ellagzuur is volgens KNOP als eene verontreiniging van het looizuur aan te merken, daar het slechts 0,5—2°/₀ bedraagt, zoo dat de roode kleurstof en het galnotenzuur als splitsingsproducten van het galnotenlooizuur te beschouwen zouden zijn.

Door oplossing in weinig kokend water, bleef het ellagzuur, door een vetachtig ligchaam graauw groen gekleurd, terug. Door bijvoeging van alcohol bij het filtraat werd er eene rood bruine siroop nedergeslagen en bij krystallisatie leverde de vloeistof na afscheiding der siroop zwaveligzure en galnotenzure soda.

KNOP deed verscheidene ontledingen van de zoo zuiver mogelijk bereide siroop, doch zij stemden nooit

volmaakt met elkâar overeen, en leidden allen nagenoeg tot de algemeene formule $C_x H_x O_x$

Suiker was in deze siroop volstrekt *niet* aan te toonen.

Uit deze onderzoekingen leidde hij het volgende af:

I. Het looizuur is geene *suiker*verbinding.

II. De vorming van het galnotenzuur uit het looizuur geschiedt door zwaveligzure alcaliën zoodanig, dat de organische zelfstandigheid van het looizuur, tot op 5 à 6 %, in galnotenzuur overgaat.

III. 5 tot 6 % van het gewigt aan looizuur gaan daarbij over in een ligchaam, hetwelk de zamenstelling van een koolhydraat bezit.

De uitkomsten met zwaveligzure ammonia laten zich aldus te zamen vatten:

I. Kookt men zwaveligzure ammonia met looizuur, zoo splitst het zich eveneens in galnotenzuur en een ligchaam van de zamenstelling $C_x H_x O_x$.

II. Het galnotenzuur komt niet voor in den vorm van een ammoniumzout, maar van twee amiden.

III. Het eene krystalliseert en is het amid van het galnotenzuur $C_{14} H_5 O_8, H_2 N$.

IV. Het andere is amorph en blijft in de moederloog, of vermengd of verbonden met het koolhydraat en zwaveligzuur.

V. Het tweede amid wordt door koken met tinchlorid en ammonia in een organisch ligchaam ontleed, hetwelk de zamenstelling van galnotenzuur $C_{14} H_8 O_{12}$ + een koolhydraat $C_8 H_8 O_8$ en water $= C_{22} H_{16} O_{20}$ + 4 HO bezit.

Door deze onderzoekingen gelukte het KNOP dus niet, de formule van het looizuur te bepalen, en volgens hem zou tot heden geen scheikundige de ware natuur van het looizuur hebben bepaald. Hij meende echter, dat het 't meest met de neutrale vetten te vergelijken en dan eene zamengestelde niet vlugtige alcohol- of aethersoort zoude zijn.

Als eigenlijke kern van het looizuur en het galnotenzuur beschouwde hij het brandig galnotenzuur, $C_{12} H_{12} O_{12}$

of C_8 H_8 O_8, hetwelk dan zich misschien kan omzetten in koolhydraten van andere eigenschappen.

In 1858 onderzocht ook KAWALIER (1) de werking van zoutzuur op het galnotenlooizuur; hij voegde bij de waterige oplossing, welke in eene kolf aanwezig was, het genoemde zuur en verwarmde de vloeistof drie uren lang in een' voortdurenden stroom van koolzuurgas.

De producten, welke door deze behandeling ontstaan, zijn volgens KAWALIER *galnotenzuur*, *ellagzuur* en gekrystalliseerde *druivensuiker;* de hoeveelheid van de twee laatste ligchamen was echter niet standvastig; zoo verkreeg hij uit een zuur van de zamenstelling

koolstof 51,71.
waterstof 3,76.
zuurstof 44,53.

en door hem als het zuiverste beschouwd, 0,73 % ellagzuur en 7,07 % suiker en uit het looizuur, in koolstofgehalte overeenkomende met dat door STRECKER in 1854 gevonden 7,27 % ellagzuur en 4,96 % suiker.

KAWALIER leidde uit zijne onderzoekingen af, dat het galnotenlooizuur *niet* tot de glucosiden kan gerekend worden, daar de hoeveelheid suiker, welke bij de behandeling met zuren ontstaat, te gering is.

In een later onderzoek van hetzelfde jaar maakte ROCHLEDER (2) bekend, dat het KAWALIER gelukt was door het koken eener waterige oplossing van tannine met eene oplossing van baryt in eene atmospheer van waterstofgas *glucinezuur* en sporen van *mierenazijnzuur* (kenbaar aan den reuk) te verkrijgen, zijnde dezelfde producten, welke door eene gelijke behandeling van druivensuiker met barytwater ontstaan.

Uit deze onderzoekingen leidde KAWALIER af, dat men de tannine zoodanig kan verkrijgen, dat zij volkomen vrij is van het ligchaam, hetwelk met zuren ellagzuur levert en men haar niet kan bevrijden van de stof, welke met zuren druivensuiker geeft.

Daarenboven maakte hij de gevolgtrekking, dat er

(1) Journal für practische Chemie, LXXIV, 28.
(2) Chemisch Centralblatt, 1858. No. 37.

op ongeveer 11 aeq. galnotenzuur 1 aeq. suiker ontstaat, en dat het galnotenlooizuur en het galnotenzuur in dezelfde verhouding zouden staan als de dextrine en de druivensuiker. Het galnotenlooizuur zou dan door behandeling met zuren of alcaliën en afsluiting der lucht in galnotenzuur, onder verlies van water, overgaan en de suiker, welke daarbij ontstaat, zou men als eene verontreiniging van het galnotenlooizuur moeten beschouwen.

Wanneer wij de formules, die voor het galnotenlooizuur gegeven zijn, te zamen vatten, dan zijn zij de volgende:

PÉLOUZE	C_{18}	H_{9}	O_{12}.
LIEBIG	C_{18}	H_{8}	O_{12}.
PÉLOUZE	C_{18}	H_{8}	O_{12}.
MULDER	C_{40}	H_{18}	O_{26}.
STRECKER	C_{54}	H_{22}	O_{34}.
KNOP	C_{36}	H_{16}	O_{22}.

PÉLOUZE veranderde zijne eerste formule, ten gevolge van latere onderzoekingen, in die door LIEBIG aangenomen; de redenen, waarom de formule van MULDER ons minder zeker voorkomt, heb ik reeds vermeld, daarenboven voldoet zijne formule, even als die van LIEBIG en PÉLOUZE, minder goed aan de procentische zamenstelling door STRECKER gevonden, daar toch de moeite, welke STRECKER genomen heeft om alle mogelijke kansen van dwaling te vermijden, ons waarborg voor de naauwkeurigheid zijner ontledingen oplevert. Dewijl KNOP zijne vroeger aangenomene formule voor onjuist houdt, zoo blijft ons dus te kiezen tusschen de nieuwste formule van STRECKER of het denkbeeld van KNOP en KAWALIER te deelen, dat de natuur van het looizuur nog niet met genoegzame zekerheid bekend is, om de zamenstelling door eene formule uit te drukken.

De onderzoekingen van KNOP en KAWALIER bewijzen, zoo schijnt het mij althans toe, dat het galnotenzuur werkelijk als zoodanig gevormd in het galnotenlooizuur voorkomt; evenzoo ben ik het geheel met KNOP eens, dat het looizuur geene suiker*verbinding* kan zijn, om redenen, welke in de algemeene beschouwing

zullen behandeld worden; en ten gevolge van het onderoek van KAWALIER houd ik het insgelijks voor twijfelachtig, dat de tannine tot de glucosiden zoude behooren, doch er zullen nog nieuwe onderzoekingen noodig zijn, om deze meening volkomen te bevestigen; voor zeer waarschijnlijk houd ik het, dat de tannine, die tot heden onderzocht is, altijd verontreinigd is geweest met een glucosid of dat welligt de tannine eene verbinding is van galnotenzuur met een glucosid.

Hoewel de formule van STRECKER zeer goed voldoet aan de gevondene procentische zamenstelling, daar die uit de formule berekend aldus is:

koolstof 52,42.
waterstof 3,57.
zuurstof 44,01.

en de ontledingen in meta- en brandig galnotenzuur zich zeer goed op de volgende wijze laten verklaren:

$$C_{54}\ H_{22}\ O_{34} = 4\ C_{12}\ H_4\ O_4 + 6\ CO_2 + 6\ HO,$$

galnotenlooizuur. metagalnotenzuur.

$$C_{54}\ H_{22}\ O_{34} = C_{12}\ H_4\ O_4 + 3\ C_{12}\ H_6\ O_6 + 6\ CO_2;$$

brandig galnotenzuur.

zoo is er, ten gevolge der onderzoekingen van KNOP en vooral van KAWALIER, meer grond om aan te nemen, dat er nog nieuwe onderzoekingen noodig zijn om hare zamenstelling door eene formule uit te drukken, te meer daar ook STRECKER's formule niet voldoet aan de hoeveelheid galnotenzuur, die men in staat is uit het galnotenlooizuur te verkrijgen; want volgens berekening zou hetzelve slechts 72,96 % daarvan kunnen leveren, terwijl KNOP minstens 75 % en WETHERILL 87 % verkreeg; zoo als reeds gezegd is, voldoet zij evenmin aan de hoeveelheid suiker door STRECKER zelven en nog minder aan de grootste hoeveelheid, door KAWALIER door behandeling met zuren verkregen.

VERBINDINGEN van GALNOTENLOOIZUUR.

De kennis van de meeste dezer verbindingen zijn wij aan BÜCHNER (1) verpligt, die zich in 1845 met deze onderzoekingen bezig hield.

Met *potasch.* BÜCHNER bereidde de verbinding door eene alcoholische oplossing van bijtende potasch bij eene alcoholische oplossing van looizuur te voegen, tot dat zich aan de oppervlakte der vloeistof roode aderen begonnen te vertoonen.

Het nedergeslagen zout vormt witte, krystallijne vlokken, welke met alcohol worden afgewasschen. Beide oplossingen moeten tamelijk verdund zijn, daar zich anders gelijktijdig eene bruine harsachtige stof afzet.

De verbinding is wit van kleur, weinig krystallijn, bezit in gedroogden toestand een poreus aardachtig voorkomen, is in water met eene groene kleur gemakkelijk oplosbaar en bevat volgens BÜCHNER:

koolstof	45,0	45,—.
waterstof	3,1	3,—.
zuurstof	38,7	38,7.
potasch	13,2	13,3.

door hem uitgedrukt door de formule

$$3\ (C_{18}\ H_8\ O_{12}) + 2\ KaO - 2\ HO.$$

Formule van STRECKER:

$$2\ KaO,\ C_{54}\ H_{20}\ O_{32} + 2\ HO.$$

Als men in eene tamelijk verdunde potaschloog zoo veel looizuur brengt, als zich zonder warmte kan oplossen, zoo wordt de vloeistof, na eenigen tijd aan de lucht te zijn blootgesteld, donker rood; het op deze wijze gevormde ligchaam werd door BÜCHNER *tannoxylzuur* genoemd. Voegt men bij eene kokende oplossing van bijtende potasch zoo veel looizuur tot het opschuimen ophoudt, zoo vormt zich gedurende het koken der vloeistof *tannomelanzuur.*

Met *soda.* Om deze verbinding van eene constante zamenstelling en in zuiveren toestand te verkrijgen, volgde BÜCHNER dezelfde methode en nam dezelfde voor-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LIII, 361.

rgen in acht als bij het potaschzout. De alcoholische oplossingen mogen niet warm bij elkaâr gevoegd worden, om het afzetten van een harsachtig ligchaam te voorkomen. Het droogen van het zout geschiedt het best op een waterbad, waarbij het als eene ligte, poreuse, geelachtige massa terugblijft, welke met weinig water gomachtig wordt, eerst in veel water oplosbaar is en op 100° gedroogd door BÜCHNER werd zamengesteld bevonden uit

koolstof	46,7	46,1	46,9.
waterstof	3,3	3,1	3,4.
zuurstof	39,3	40,8	38.7.
soda	10,7	10,—	11,—.

$5\ C_{18}\ H_8\ O_{12} + 4\ NaO - 4\ HO.$

Formule van STRECKER:

$3\ NaO,\ C_{54}\ H_{22}\ O_{34} + 2\ NaO,\ C_{54}\ H_{22}\ O_{34}.$

Met *ammoniumoxyde.* Het bereiden dezer verbinding gelukte BÜCHNER het beste door ammoniagas te leiden in eene oplossing van looizuur in absoluten alcohol, waarbij zij zich als witte vlokken afscheidde, welke boven zwavelzuur gedroogd eene bruine harsachtige massa vormden.

Door het gebruik van waterhoudenden alcohol scheidt het zout zich als olieachtige druppels af.

BÜCHNER vond het zamengesteld uit:

koolstof	51,03	51,3.
waterstof	4,48	4,5.
zuurstof	41,36	40,7.
stikstof	3,13	3,5.

zoo dat hij de formule

$2\ C_{18}\ H_8\ O_{12} + H_4\ NO - 3\ HO$ aannam, welke zamenstelling men nagenoeg kàn uitdrukken door de formule $H_4\ NO,\ C_{54}\ H_{21}\ O_{33}$.

Met *baryt.* Tot bereiding eener verbinding, zamengesteld volgens de formule $3\ BaO,\ 4\ C_{18}\ H_8\ O_{12}$, ontleedde BÜCHNER eene oplossing van looizure soda met chlorbarium, waardoor een vlokkig nederslag ontstond, hetwelk in koud water bijna niet, in kokend water zeer weinig oplosbaar was, zich na het droogen als een flaauw roodachtig poeder voordeed en zamengesteld was uit

koolstof	39,7.
waterstof	2,8.
zuurstof	36,8.
baryt	20,7.

Formule van STRECKER:

$$3\ BaO,\ C_{54}\ H_{22}\ O_{34} + 2\ BaO,\ C_{54}\ H_{22}\ O_{34}.$$

Eene verbinding zamengesteld volgens de formule $4\ BaO,\ 3\ C_{18}\ H_{8}\ O_{12}$ werd door BÜCHNER bereid door zoo lang koolzure baryt bij eene kokende oplossing van looizuur te voegen, als er nog opbruising plaats greep, de gefiltreerde vloeistof daarna uit te dampen, met alcohol neder te slaan, en het nederslag met alcohol af te wasschen.

Op 100° gedroogd vond BÜCHNER dit zuur zamengesteld uit:

koolstof	33,8.
waterstof	2,3.
zuurstof	31,7.
baryt	32,2.

Formule van STRECKER:

$$3\ BaO,\ C_{54}\ H_{22}\ O_{34} + BaO,\ HO.$$

Met *ijzeroxyde*. Deze verbinding werd in 1834 het eerst door PÉLOUZE (1) bereid, door eene oplossing van looizuur met zwavelzuur ijzeroxyde neder te slaan. De verbinding zou volgens PÉLOUZE in zamenstelling overeenkomen met de formule $Fe_2\ O_3,\ 3\ C_{18}\ H_9\ O_{12}$ en werd door STRECKER uitgedrukt door de formule $Fe_2\ O_3,\ C_{54}\ H_{19}\ O_{31}$.

Met *stibiumoxyde*. Deze verbinding kan, even als de zoo even genoemde, verkregen worden en vormt een wit, geleiachtig, onoplosbaar nederslag, waarvoor PÉLOUZE als formule opgaf:
$Sb_2O_3, 3C_{18}H_9O_{12}$, waarschijnlijk dus $SbO_3, C_{54}H_{19}O_{31}$; de ontleding van dit ligchaam werd echter door PÉLOUZE niet opgegeven.

Met *loodoxyde*. LIEBIG (2) bereidde in 1838 zulk

(1) Annales de Chimie et de Physique, LIV, 337.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXVI, 128.

eene verbinding door eene oplossing van galnotenlooizuur bij een' overvloed eener kokende oplossing van azijnzuur loodoxyde te voegen, waardoor een geel nederslag ontstaat, dat men als zuiver en van constante zamenstelling kan beschouwen, nadat het een kwartier uurs gekookt heeft met de bovenstaande vloeistof, welke veel loodoxyde en ook een grooten overvloed van azijnzuur moet bevatten.

Het zout, hetwelk in water bijna onoplosbaar, op de gewone temperatuur gedroogd, geelachtig van kleur en op 100° gedroogd zijnde wit grijs van kleur is, vond LIEBIG zamengesteld uit:

koolstof	20,2.
waterstof	1,1.
zuurstof	14,9.
loodoxyde	63,8.

waaruit hij als formule afleidde:

$$2\ C_{18}\ H_5\ O_9 + {}^{2\ PbO}_{4\ HO} + \text{aq. of}$$

$$C_{18}\ H_5\ O_9 + {}_{2}{}^{PbO}_{HO} + \tfrac{1}{2}\ \text{aq.}$$

Volgens GERHARDT (1) kan men deze verbinding voorstellen door de formule

$$3\ PbO,\ C_{54}\ H_{19}\ O_{31} + 6\ PbO.$$

STRECKER (2) maakte in 1854 drie verbindingen van loodoxyde met looizuur bekend.

Het eerste zout, dat hij verkreeg door azijnzuur loodoxyde bij overvloedig looizuur te voegen, was zamengesteld uit

koolstof	33,7.
waterstof	1,9.
zuurstof	28,2.
loodoxyde	36,2.

welke zamenstelling overeenkomt met de formule

$$3\ PbO,\ C_{54}\ H_{19}\ O_{31}.$$

Een ander zout werd verkregen door eene verdunde oplossing van looizuur bij overvloedig azijnzuur loodoxyde

(1) GERHARDT. Traité de Chimie organique, III, 857.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 328.

te voegen, en bezat in het luchtledige gedroogd eene zamenstelling overeenkomende met de formule
10 PbO, C_{54} H_{22} O_{31} en op 120° gedroogd met
10 PbO, C_{54} H_{19} O_{31}.

Het derde zout van STRECKER kwam in zamenstelling overeen met de formule 6 PbO, C_{54} H_{19} O_{31}.

Met *cadmiumoxyde.* HUGO SCHIFF (1) verkreeg in 1857 eene zoodanige verbinding door eene warme oplossing van looizuur met de oplossing van een cadmiumzout neder te slaan. Het nederslag, hetwelk eerst wit is, wordt gedurende het droogen groen geel, is in water en wijngeest onoplosbaar, op 100° watervrij en bevat volgens SCHIFF 21,4 % cadmium, zoo dat hij als formule voor deze verbinding 3 CdO, C_{54} H_{19} O_{31} aannam, welke juist voldoet aan de hoeveelheid verkregen cadmium.

GALNOTENZUUR of ACIDUM GALLICUM.

Het galnotenzuur, zijnde het ligchaam, hetwelk op verschillende wijzen uit het galnotenlooizuur ontstaat, werd reeds in 1777 door de DIJONISCHE academisten onderzocht (2) en door SCHEELE (3) het eerst nagenoeg zuiver bereid, door 1 deel poeder van galnoten met 3 deelen koud water te trekken, de vloeistof te filtreren en op eene warme plaats aan de lucht bloot te stellen. Na verwijdering van de schimmel werden de gevormde krystallen in kokend water opgelost en door krystallisatie gezuiverd.

BERZELIUS (4) bereidde in 1815 het galnotenzuur op nagenoeg dezelfde wijze, doch daarenboven sublimeerde hij het zuur met het doel om het zuiverder te verkrijgen; wij weten echter door latere onderzoekingen, dat het galnotenzuur door sublimatie ontleed en veranderd wordt in een ander ligchaam, *brandig galnotenzuur* genoemd.

Dezelfde methode werd ook in 1818 door HENRY

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, CIV, 327.
(2) GMELIN. Handbuch der organischen Chemie, III, 309.
(3) SCHEELE. Opuscula (1785) II, 224.
(4) Annales de Chimie, XCIV, 303.

BRACONNOT (1) gevolgd; doch in grootere hoeveelheid verkreeg hij het zuur door geheele galnoten op eene temperatuur van 20° tot 25° eene maand lang onder voortdurende bevochtiging met water te laten staan; de galnoten zwellen dan op, bedekken zich met schimmel en vervallen tot eene grijze pap, welke, na verwijdering van het gekleurde vocht, met water wordt uitgekookt; het bekoelde filtraat levert het galnotenzuur in gekrystalliseerden toestand.

Om het zuur volmaakt kleurloos en helder te verkrijgen, voegde BRACCONNOT, volgens de methode van BERTHOLLET, kleine hoeveelheden tinoxyde bij de oplossing, doch het op deze wijze gekrystalliseerde zuur was met tinoxyde verontreinigd; caseïne, loodoxyde en plantaardige kool leverden hem evenmin gunstige uitkomsten; alleen voldeed de behandeling van de oplossing met gezuiverd beenzwart zeer goed en gaf volmaakt witte krystallen.

Door de onderzoekingen van E. ROBIQUET in 1853, waarvan wij op bl. 169 melding hebben gemaakt, blijkt ons duidelijk, wat de reden is, dat BRACONNOT meer galnotenzuur verkreeg, door de geheele galnoten onder bevochtiging in de lucht te laten staan, dan wel het aftreksel der galnoten, daar in het eerste geval ook de onoploshare pectase hare werking op het looizuur kan uitoefenen.

Daar men wel als zeker kan aannemen, dat het galnotenzuur *niet* in de galnoten gevormd voorkomt, doch hare aanwezigheid alleen is toe te schrijven aan de werking van pectase onder tegenwoordigheid van water, zoo moest de methode van BARRUEL nu eens een gunstig, dan ongunstig resultaat opleveren. Zijne bereidingswijze, vermeld in de tweede uitgave van THÉNARD's *Traité de Chimie,* berust op de verwijdering van het looizuur uit het aftreksel der galnoten door middel van eiwit en uitdamping van het filtraat. BRACONNOT wijzigde deze methode door lijm in plaats van eiwit te gebruiken, doch ook met een ongunstig gevolg. Is nu

(1) Annales de Chimie et de Physique, IX, 181.

het aftreksel der galnoten versch bereid, zoo zal bij het gebruik van drooge galnoten al het looizuur, dus het ligchaam, dat het galnotenzuur moet leveren, door het eiwit of de lijm verwijderd worden; is echter het aftreksel niet versch bereid of zijn de galnoten voor het uittrekken eenigen tijd aan vochtigheid blootgesteld geweest, dan is het mogelijk op deze wijze een weinig galnotenzuur te verkrijgen.

Daar BERZELIUS aannam, dat men alleen zuiver galnotenzuur kan verkrijgen door sublimatie, zoo als wij reeds vermeld hebben, zoo onderzocht BRACONNOT (1) in 1831 zoowel het zuur eenvoudig op den natten weg, als dat door sublimatie verkregen, en vond hij dat beide ligchamen werkelijk verschillend zijn, waarom hij voorsloeg aan het gesublimeerde zuur den naam van *brandig galnotenzuur*, *acidum pyro-gallicum* te geven.

Volgens BRACONNOT wordt het galnotenzuur door vischlijm niet nedergeslagen, is eerst in 100 deelen koud water oplosbaar, wordt door zwavelzuur ijzeroxydule niet veranderd, door zwavelzuur ijzeroxyde blaauw zwart gekleurd; het reduceert na eenigen tijd het zilver uit salpeterzuur zilveroxyde en geeft met salpeterzuur kwikoxydule een oranjegeel nederslag, hetwelk langzamerhand groen wordt. Door sterk zwavelzuur neemt het zuur eene purper kleur aan. Deze eigenschappen door BRACONNOT vermeld, kan ik bevestigen; de reactie met zwavelzuur ijzeroxyde hangt echter van bijzondere omstandigheden af, zoo als BARESWILL (2) in 1843 heeft waargenomen. Hij vermeldde, dat men geene blaauwe kleur verkrijgt, als men eene oplossing van looizuur bij een' overvloed eener oplossing van zwavelzuur ijzeroxyde voegt of wanneer men zwavelzuur ijzeroxydule, galnotenzuur en chlore gebruikt. Zoodra men echter een overvloed van galnotenzuur neemt, verkrijgt men een blaauw nederslag.

Als men eene alcoholische oplossing van galnotenzuur met eene alcoholische oplossing van zwavelzuur

(1) Annales de Chimie et de Physique, XLVI, 206.
(2) Comptes rendus de l'Académie, XVII, 739.

ijzeroxyde op 60° tot 70° verwarmt, zoo kleurt zich, volgens PERSOZ (1), de vloeistof schoon blaauw en een wit krystallijn bezinksel van zwavelzuur ijzeroxydule zet zich vergezeld van harsachtige druppels af.

PÉLOUZE (2) maakte in 1834 de volgende eigenschappen van het galnotenzuur bekend. Het krystalliseert in lange, zijdeachtige naalden van een' eenigzins zuren en zamentrekkenden smaak, is oplosbaar in alcohol en weinig oplosbaar in aether. Het geeft geen nederslag in de oplossingen van alcaloïden, vormt met baryt-, strontiaan- en kalkwater witte nederslagen, welke in een' overvloed van het zuur oplosbaar zijn, en uit deze oplossing in prismatische naalden krystalliseren.

Potasch, soda en ammonia vormen met hetzelve zeer oplosbare zouten, welke volmaakt ongekleurd zijn, als men ze buiten toetreding der lucht bewaart, doch eene donker bruine kleur aannemen door de toetreding der dampkringslucht.

Azijnzuur loodoxyde en salpeterzuur loodoxyde vormen insgelijks witte nederslagen, wier kleur door de lucht niet veranderd wordt; de oplossing van het galnotenzuur wordt door toetreding der lucht ontleed onder vorming van schimmels en eene zwarte stof, door DÖBEREINER *ulmine* genoemd.

Op 120° verhit, verliest het 9,45 °/₀ krystalwater en aldus gedroogd vond PÉLOUZE het zamengesteld uit:

koolstof	49,5	49,6	49,4.
waterstof	3,8	3,6	3,6.
zuurstof	46,7	46,8	47,—.

Uit deze zamenstelling en die van het loodzout leidde hij de formule $C_7\ H_3\ O_5$ af, zoo dat het verlies van 9,45 °/₀ water dan overeenkomt met 1 aeq. Aan eene temperatuur van 210° tot 215° blootgesteld, vormt het zuur koolzuur en brandig galnotenzuur:

$$C_7\ H_3\ O_5 = C_6\ H_3\ O_3 + C\ O_2.$$

galnotenzuur. brandig galnotenzuur.

(1) Comptes rendus de l'Académie, XVII, 1064 (1843).

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXVI, 126.

terwijl het door spoedige verwarming tot 240° of 250° koolzuur en water uitdrijft onder het achterlaten van eene zwarte stof, door PÉLOUZE *metagalnotenzuur* genoemd en aldus voorgesteld:

$$C_7\ H_3\ O_5 = C_6\ H_2\ O_2 + CO_2 + HO.$$

galnotenzuur. metagalnotenzuur.

In 1834 onderwierp ook LIEBIG (1) het galnotenzuur aan een onderzoek en leidde uit zijne uitkomsten dezelfde formule voor zijne zamenstelling af als PÉLOUZE.

In 1835 bevestigde OSSIAN HENRY (2) de waarneming van PÉLOUZE, dat het galnotenzuur in verdunde oplossingen van alcaloïden geen nederslag levert. De alcaloïden, die HENRY beproefde, waren chinine, cinchonine, morphine, codeïne, narcotine, strychnine, brucine, veratrine, emetine, delphine, atropine, aconitine en coniïne.

Niettegenstaande het galnotenzuur bijna tot op 215° zonder ontleding kan verhit worden, zoo bevond echter ROBIQUET (3) in 1836, dat het zuur door verwarming met eene oplossing van twee deelen chlorcalcium in vijf deelen water reeds op 120° tot 122° koolzuurgas ontwikkelt en er zich een korrelig, geelachtig, krystallijn ligchaam afzet, hetwelk noch ellagzuur, noch brandig galnotenzuur kan zijn, doch volgens ROBIQUET waarschijnlijk bestaat uit eene verbinding van watervrij galnotenzuur met chlorcalcium.

In 1838 vond LIEBIG (4) het zuur zamengesteld uit:

koolstof 49,18.
waterstof 3.64.
zuurstof 47,18.

STRECKER (5) leidde in 1854 na naauwkeurige ontleding uit de zamenstelling van het loodzout als formule voor het zuur $C_{14}\ H_6\ O_{10}$ af, dus de dubbele die PÉLOUZE aannam, en beschouwde hetzelve als driebasisch;

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, X, 176.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XV, 300.
(3) Annalen der Chemie und Pharmacie, XIX, 209.
(4) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXVI, 126.
(5) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 365.

voor het waterhoudende zuur geldt alzoo de formule $2\ HO, C_{14}\ H_6\ O_{10}$, welke formules men als de juiste kan aannemen.

De ontledingen in brandig en metagalnotenzuur moet men zich dus op de volgende wijze voorstellen:

$$\underset{\text{galnotenzuur.}}{C_{14}\ H_6\ O_{10}} = \underset{\text{brandig galnotenzuur.}}{C_{12}\ H_6\ O_6} + 2\ CO_2.$$

$$C_{14}\ H_6\ O_{10} = \underset{\text{metagalnotenzuur.}}{C_{12}\ H_4\ O_4} + 2\ CO_2 + 2\ HO.$$

Behalve de opgegevene bereidingen van galnotenzuur zijn er nog verschillende methodes gegeven, berustende, hetzij op de werking van sterke minerale zuren, hetzij van bijtende alcaliën op het looizuur, zoo als van LIEBIG, LUCK en BÜCHNER (1), welke allen bevestigen, dat het galnotenzuur als zoodanig in het looizuur gevormd, voorkomt.

Daarenboven komt het galnotenzuur in vele planten vrij gevormd voor en is onder anderen ontdekt in 1831 door AVEQUIN (2) in de vruchten van *Mangifera indica*, in 1843 door STENHOUSE (3) in de *sumach* of de jonge takken der *Rhus coriaria*, in geringe hoeveelheid in de eikels van *Quercus aegilops*, in *Divi-Divi* of *liby-diby*, zijnde de vruchten van *Caesalpinia coriaria*, in 1853 door KAWALIER (4) in de bladeren der *Arctostaphylos uva ursi* enz. enz.

Daar deze onderzoekingen, even als de verbindingen van galnotenzuur met metaaloxydes minder op ons onderwerp betrekking hebben, zoo acht ik het niet noodig hierover verder uit te wijden.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LIII, 175.
(2) Annales de Chimie et de Physique, (3) XLVII, 20.
(3) Philosophical Magazine, XXII, 419.
(4) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XXIII, 477.

CHINOVALOOIZUUR.

Hlasiwetz (1) gaf den naam *chinovalooizuur* aan een ligchaam, hetwelk hij in 1851 uit den bast der *China nova* op de volgende wijze afscheidde.

Bij het waterig afkooksel van den bast wordt eene oplossing van loodsuiker gevoegd, waardoor een nederslag ontstaat, hetwelk al het zwavelzuur en phosphorzuur, bijna al het kinarood en eene geringe hoeveelheid kinazuur bevat. Een derde deel der vloeistof, door filtratie van het nederslag afgescheiden, wordt met basisch azijnzuur loodoxyde volkomen nedergeslagen, en daarbij de twee overige deelen der vloeistof gevoegd. Het nederslag, hetwelk zich dan afscheidt, bevat het kinazuur, de laatste sporen kinarood en een weinig looizuur. De heldere vloeistof geeft door bijvoeging van loodazijn een isabelkleurig nederslag, hoofdzakelijk van chinovalooizuur loodoxyde; nadat dit bezinksel nogmaals verwijderd is, wordt er alcohol bij de heldere vloeistof gevoegd, waardoor er eene ligt gekleurde verbinding van het looizuur met loodoxyde bezinkt, welke in water gesuspendeerd door zwavelwaterstof ontleed wordt. De vloeistof, door verwarming van zwavelwaterstof bevrijd, wordt tot droogwordens uitgedampt, en laat het chinovalooizuur als eene doorschijnende, barnsteengele massa terug, welke in water en alcohol volkomen oplosbaar, in aether onoplosbaar is.

De waterige oplossing van het zuur wordt door ijzerchlorid donker groen, door ammonia bruin gekleurd. Met verdunde minerale zuren kan de oplossing zonder zigtbare verandering gekookt worden, verandert eene oplossing van lijm of braakwijnsteen niet en reduceert zilver- en goudzouten.

Met oplossingen van alcaliën en alcalische aarden in aanraking gebragt, wordt het zuur door de zuurstof der lucht spoedig geoxydeerd.

Hlasiwetz leidde uit de procentische zamenstelling van het zuur zelf en die der loodzouten als formule voor

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXIX, 130.

het op 100° gedroogde zuur HO, C_{14} H_8 O_7 af en voor het waterhoudende zuur 2 (HO, C_{14} H_8 O_7) + aq.

Het zuur vond hij zamengesteld uit:

koolstof	51,62	52,02.
waterstof	5,89	5,82.
zuurstof	42,49	42,16.

en het loodzout door het nederslaan van het zuivere zuur met basisch azijnzuur loodoxyde verkregen, uit

koolstof	29,99.	
waterstof	3,08.	
zuurstof	22,67.	
loodoxyde	44,26	44,29.

welke zamenstelling hij uitdrukte door de formule 11 PbO, 10 C_{14} H_8 O_7 + 9 HO. Aan twee andere loodzouten, die hij verkreeg, kende hij de volgende formules toe:

2 (PbO, C_{14} H_8 O_7) + PbO, HO.

5 PbO, 4 C_{14} H_8 O_7.

Aan eene verbinding van chinovalooizuur met koperoxyde, verkregen door azijnzuur koperoxyde bij eene oplossing van het zuur te voegen, en deze vloeistof met alcohol neder te slaan (waarbij het koperoxyde tot koperoxydule gereduceerd wordt) gaf HLASIWETZ de formule:

4 (HO, C_{14} H_8 O_7) + Cu_2 O, HO + aq.

HLASIWETZ vermeldde, dat er door verwarming eener vloeistof, welke het onzuiver zuur bevat, met verdund zwavelzuur *chinovarood* en *suiker* gevormd worden, zoo dat hij het chinovalooizuur beschouwde als eene gepaarde verbinding van chinovarood C_{12} H_6 O_5 met C_2 H_2 O_2, welke laatste groep dan als een koolhydraat te beschouwen is. Het gelukte hem echter niet om eene oplossing van zuiver chinovalooizuur op deze wijze te ontleden.

Uit dit laatste onderzoek van HLASIWETZ volgt dus, dat er andere ligchamen noodig zijn, om het zuur deze splitsing te doen ondergaan, zoo dat men het nog niet voor uitgemaakt mag houden, dat het juist het chinovalooizuur is, hetwelk op deze wijze wordt ontleed, want de suiker door HLASIWETZ gevonden, kan even goed ontstaan zijn door de werking van het zwavelzuur op de aanhangende stoffen. Wat de formule betreft, die HLASI-

WETZ opgaf, zoo bezitten wij niet de minste gronden om haar aan te nemen, daar de zeer gecompliceerde zamenstellingen der loodzouten ons geen waarborg voor hare juistheid geven.

GERHARDT (1) schijnt het chinovalooizuur van HLASIWETZ identisch te beschouwen met het *kinalooizuur*, door SCHWARZ (2) in 1851 in den bast der *China regia* gevonden; met dit denkbeeld kan ik mij echter niet vereenigen, daar de procentische zamenstelling dezer ligchamen te veel verschilt, zoo als uit het volgende blijken kan:

	Chinovalooizuur van HLASIWETZ.		Kinalooizuur. van SCHWARZ.
koolstof	51,62	52,02	44,75.
waterstof	5,89	5,82	5,49.
zuurstof	42,49	42,16	49,76.

---

(1) GERHARDT. Traité de Chimie organique, III, 898.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXX, 332.

ALGEMEENE BESCHOUWING.

Daar de looizuren veel overeenkomst met elkaâr bezitten en het galnotenlooizuur, volgens de onderzoekingen van STRECKER, onder de glucosiden gerangschikt zou moeten worden, zoo is door vele scheikundigen, zoo als LAURENT (1), STRECKER (2), ROCHLEDER (3) en GERHARDT (4), het vermoeden uitgesproken, dat alle looizuren tot de glucosiden zouden behooren.

De eigenschappen, welke de looizuren met elkaâr gemeen hebben, zijn hoofdzakelijk de volgende. Zij verbinden zich met dierlijke huid en vormen dan het leder, zij kleuren zouten van ijzeroxyde zwart, blaauw of groen en hunne oplossingen slorpen met gretigheid zuurstof op, voornamelijk in tegenwoordigheid van alcaliën.

LAURENT (1) stelde in 1852 als hypothese, dat alle looizuren analoog zijn zamengesteld, dat hunne ontledingsproducten eene analoge zamenstelling met galnotenzuur bezitten en dat de vergelijkingen, waardoor de splitsingen in suiker (A) en een ander ligchaam (B) worden voorgesteld, behooren tot dezelfde type $A + 4 B - 6$ aq.

Het galnotenlooizuur, en dus de andere looizuren insgelijks, zou volgens LAURENT 26 aeq. zuurstof, het

(1) Comptes rendus de l' Académie, XXV, 161.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 376.
(3) Archiv der Pharmacie, (2) XCI, 69.
(4) GERHARDT. Traité de Chimie organique, III, 846.

galnotenzuur en ook de overeenkomstige zuren 5 aeq. zuurstof bevatten. De formules, welke LAURENT naar aanleiding dezer beschouwing aannam, waren de volgende:

asperlooizuur $C_{40}H_{26}O_{26}$ (in 1851 door SCHWARZ (1) ontdekt in de *Asperula odorata*,

rubichlorzuur $C_7\ H_5\ O_5$ eveneens in 1851 door SCHWARZ ontdekt in de *Asperula odorata*, in hetzelfde jaar door ROCHLEDER (2) in den wortel der *Rubia tinctorum* en in 1852 door WILLIGK (3) in de bladeren dezer plant.)

---

galnotenlooizuur $C_{40}H_{18}O_{26}$.
galnotenzuur $C\ H_3\ O_5$.

---

catechulooizuur (gesmolten) $C_{48}\ H_{26}\ O_{26}$.
" (gekrystall.) $C_{48}H_{26}O_{26} + 4$ aq. (voornamelijk onderzocht door GUIBOURT (4) en door NEUBAUER (5) in 1855).

catechuzuur $C_9\ H_5\ O_5$ (voorkomende met het catechulooizuur in de *catechu*).

---

chinovalooizuur $C_{52}H_{30}O_{26}$.
caffeïnezuur $C_{10}H_6\ O_5$. (in 1830 door PFAFF (6) in de koffij en in 1848 door ROCHLEDER (7) in de *Paragay thee* aangetoond.)

chinovarood.

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXX, 333. (2) LXXX, 321.
(3) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXII, 339.
(4) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XI, 24, 260 et 360. XII, 37, 183 et 267.
(5) Annalen der Chemie und Pharmacie, XCVI, 337.
(6) Journal für Chemie und Physik von SCHWEIGGER, LXI, 487.
(7) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXVI, 35.

morinelooizuur $C_{44}H_{22}O_{26}$ (door CHEVREUIL (1) ontdekt in het hout der *Morus tinctoria* en in 1850 uitvoerig onderzocht door WAGNER. (2)

zuur onbekend $C_8 H_4 O_5$.

Volgens ROCHLEDER (3) kan men aannemen, dat de looizuren van de familie der rubiaceën, wat hun zuurstofgehalte aangaat, eene doorloopende reeks vormen:

ipecacuanhazuur $C_{14}H_8O_6$. (door WILLIGK (4) in 1850 in den wortel der *Cephaëlis Ipecacuanha* ontdekt.)

koffijlooizuur $C_{14}H_8O_7$. (hetzelfde als caffeïnezuur).

chinovalooizuur $C_{14}H_8O_7$,

asperlooizuur $C_{14}H_8O_8$.

rubilooizuur of

rubichlorzuur $C_{14}H_8O_9$.

kinalooizuur $C_{14}H_8O_9$. (in 1851 door SCHWARZ (5) ontdekt in den bast der *China regia*).

galilooizuur $C_{14}H_8O_{10}$. (in 1852 door SCHWARZ (6) ontdekt in het kruid der *Galium verum* en *aparine*),

op welke zuren dan de algemeene formule $C_{14} H_8 O_n$ toepasselijk is.

Wanneer het hydraat van het citroenzuur $C_{12}H_6O_{12}$ een aeq. mierenzuur kon opnemen en het dan gevormde ligchaam zuurstof afstaan, zoo zou men de vorming der looizuren in de rubiaceën, volgens ROCHLEDER, aldus kunnen verklaren:

$$C_{12} H_6 O_{12} + C_2 H_2 O_4 = C_{14} H_8 O_{16}.$$

$C_{14} H_8 O_{16} - 6\,O = C_{14} H_8 O_{10}$ galilooizuur.

$C_{14} H_8 O_{16} - 7\,O = C_{14} H_8 O_9$ kinalooizuur of rubilooizuur.

(1) CHEVREUIL. Leçons de Chimie appliquée à la teinture, II, 150.

(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXVI, 347, LXXX, 315 en Journal für practische Chemie, LXI, 504.

(3) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXIII, 64.

(4) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXVI, 342.

(5) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXX, 332.

(6) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXIII, 57.

$C_{14} H_8 O_{16} - 8 O = C_{14} H_8 O_8$ asperlooizuur.
$C_{14} H_8 O_{16} - 9 O = C_{14} H_8 O_7$ chinovalooizuur of koffijlooizuur.
$C_{14} H_8 O_{16} - 10 O = C_{14} H_8 O_6$ ipecacuanhazuur.

Als bewijs, dat zulk een proces in de planten werkelijk *kan* plaats hebben, voerde ROCHLEDER het feit door hem waargenomen aan, dat het rubichlorzuur door zoutzuur ontleed wordt in chlorrubine en mierenzuur:

$$C_{14} H_8 O_9 = C_{12} H_4 O_3 + C_2 H_2 O_4 + 2 HO.$$

rubichlorzuur. chlorrubine. mierenzuur.

Het citroenzuur $C_{12} H_6 O_{12}$ zou dan 7 aeq. zuurstof verliezen en daarna in verbinding met mierenzuur het rubichlorzuur vormen:

$$C_{12} H_6 O_{12} - 7 O = C_{12} H_6 O_5.$$
$$C_{12} H_6 O_5 + C_2 H_2 O_4 = C_{14} H_8 O_9.$$

De suiker in den meekrap en in den bast der *China nova* aanwezig zou, volgens ROCHLEDER, ook gevormd zijn door de splitsing van het ruberythinezuur en chinovalooizuur.

Wat de formules van LAURENT en ROCHLEDER aangaat, zoo is het niet mogelijk daarover een juist oordeel te vellen, zonder in bijzonderheden te treden omtrent de zamenstelling en eigenschappen van elk ligchaam afzonderlijk; dit ligt echter niet in het plan mijner verhandeling, doch ik vond het noodig deze onderzoekingen aan te halen, wegens het naauwe verband, dat er bestaat tusschen het galnotenlooizuur en de overige looizuren. Daar het door de onderzoekingen van KNOP en vooral van KAWALIER zeer twijfelachtig is, of wel het galnotenlooizuur tot de glucosiden behoort en het nog niet van één looizuur, ook niet van het morinelooizuur, chinovalooizuur en asperlooizuur (alle door LAURENT tot de glucosiden gebragt) bewezen is, dat zij tot deze reeks van ligchamen behooren, zoo vind ik des te minder aanleiding deze ligchamen verder te behandelen.

Volgens een onderzoek van STRECKER (1) in 1854 zou echter het catechulooizuur door de behandeling

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, XC, 375.

met zuren suiker en eene tweede stof leveren; bijzonderheden zijner onderzoekingen zijn mij niet bekend.

Tot aanvulling van de beschouwingen over de glucosiden volgen hier nog de verschillende formules, door LAURENT (1) aangenomen, om de splitsing der glucosiden voor te stellen, waarvan vele overeenkomen met de formules, die ik bij elk ligchaam in het bijzonder als de meest juiste heb aangegeven:

$$C_{12}H_{12}O_{12} + \underset{\text{saligenine.}}{2\,C_7H_4O_2} - 2\,\text{aq.} = \underset{\text{salicine.}}{C_{26}H_{18}O_{14}}.$$

$$\text{〃} \quad + \underset{\text{salicylwaterstof.}}{2\,C_7H_3O_2} - 2\,\text{aq.} = \underset{\text{helicine.}}{C_{26}H_{16}O_{14}}.$$

$$\text{〃} \quad + \left\{\begin{matrix} C_7H_4O_2 \\ \text{saligenine.} \\ C_7H_3O_2 \\ \text{salicylwa-} \\ \text{terstof.} \end{matrix}\right\} - 2\,\text{aq.} = \underset{\text{helicoïdine.}}{C_{26}H_{17}O_{14}}.$$

$$\text{〃} \quad + \underset{\text{rhodeoretinol.}}{2\,C_{11}H_8O_2} - 2\,\text{aq.} = \underset{\text{pararhodeoretine.}}{C_{34}H_{26}O_{14}}.$$

$$\text{〃} \quad + \underset{\text{phloretine.}}{2\,C_{15}H_7O_5} - 2\,\text{aq.} = \underset{\text{phloridzine.}}{C_{42}H_{24}O_{20}}.$$

$$\text{〃} \quad + \underset{\text{rubiretine.}}{2\,C_{10}H_4O_3} - 2\,\text{aq.} = \underset{\text{onbekend.}}{C_{32}H_{18}O_{16}}.$$

$$\text{〃} \quad + \underset{\text{alizarine.}}{2\,C_{10}H_3O_3} - 2\,\text{aq.} = \underset{\text{onbekend.}}{C_{32}H_{16}O_{16}}.$$

$$\text{〃} \quad + \left\{\begin{matrix} C_{10}H_4O_3 \\ \text{rubiretine.} \\ C_{10}H_3O_3 \\ \text{alizarine.} \end{matrix}\right\} - 2\,\text{aq.} = \underset{\text{rubian.}}{C_{32}H_{17}O_{16}}.$$

$$\text{〃} \quad + \left\{\begin{matrix} C_7H_3O \\ \text{benzoylwa-} \\ \text{terstof.} \\ C\ N\ H \\ \text{blaauwzuur.} \end{matrix}\right\} - 2\,\text{aq.} = \underset{\text{amygdaline.}}{C_{20}H_{14}NO_{11}}.$$

$$\text{〃} \quad + \left\{\begin{matrix} 2\,C_7H_3O_2 \\ \text{benzoëzuur} \\ 2\,C_7H_3O_2 \\ \text{salicylwa-} \\ \text{terstof.} \end{matrix}\right\} - 4\,\text{aq.} = \underset{\text{benzohelicine.}}{C_{40}H_{20}O_{16}}.$$

---

(1) Comptes rendus de l'Académie, XXXV, 161.

$$C_{12}\,H_{12}\,O_{12} + \left\{\begin{matrix} 2\,C_7H_3O_2 \\ \text{benzoëzuur.} \\ 2\,C_7H_4O_2 \\ \text{saligenine.} \end{matrix}\right\} - 4\text{ aq.} = \underset{\text{populine.}}{C_{40}\,H_{22}\,O_{16}}.$$

$$\text{〃} \quad + \underset{\text{alizarine.}}{C_{10}\,H_3\,O_3} - 3\text{ aq.} = \underset{\text{ruberythrine.}}{C_{22}\,H_{12}\,O_{12}}.$$

$$\text{〃} \quad + 4\,\underset{\text{kinarood.}}{C_{10}\,H_5\,O_4} - 2\text{ aq.} = \underset{\text{chinovalooizuur.}}{C_{52}\,H_{30}\,O_{26}}.$$

$$\text{〃} \quad + 4\,\underset{\text{caffeïnezuur.}}{C_{10}\,H_6\,O_5} - 6\text{ aq.} = \underset{\text{chinovalooizuur.}}{C_{52}\,H_{30}\,O_{26}}.$$

$$\text{〃} \quad + 4\,\underset{\text{catechuzuur.}}{C_9\,H_5\,O_5} - 6\text{ aq.} = \underset{\text{catechulooizuur.}}{C_{48}\,H_{26}\,O_{26}}.$$

$$\text{〃} \quad + 4\,\underset{\text{onbekend.}}{C_8\,H_4\,O_5} - 6\text{ aq.} = \underset{\text{morinelooizuur.}}{C_{44}\,H_{22}\,O_{26}}.$$

$$\text{〃} \quad + 4\,\underset{\text{galnotenzuur.}}{C_7\,H_3\,O_5} - 6\text{ aq.} = \underset{\text{galnotenlooizuur.}}{C_{40}\,H_{18}\,O_{26}}.$$

$$\text{〃} \quad + 4\,\underset{\text{rubichlorzuur.}}{C_7\,H_5\,O_5} - 6\text{ aq.} = \underset{\text{asperlooizuur.}}{C_{40}\,H_{26}\,O_{26}}.$$

Tot een gemakkelijker overzigt over het geheel, laat ik hier eene tabel volgen met al de ligchamen, welke ik noodig heb gerekend in mijn proefschrift te moeten behandelen.

De eerste kolom bevat de namen der glucosiden, de tweede de namen der ontdekkers, de derde den tijd wanneer zij ontdekt zijn, de vierde de ligchamen, onder wier invloed zij gesplitst worden, de vijfde kolom de namen der scheikundigen, die deze splitsingen het eerst hebben waargenomen, de zesde den tijd wanneer zij dit ontdekt hebben, de zevende de formules, waardoor de spitsingen kunnen worden voorgesteld (1) en de achtste kolom de namen der scheikundigen, die deze formules hebben opgegeven.

---

(1) Ik moet hier opmerken, dat ik al deze formules niet voor volkomen juist houd; vele komen mij zelfs zeer twijfelachtig voor en daarom verwijs ik gelijktijdig naar de kritiek omtrent de formule van elk ligchaam in het bijzonder gegeven.

salicine	$C_{14} H_8 O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}$ saligenine. gaat de saligenine in saliretine over: $O_4 = C_{28} H_{12} O_4 + 4 HO.$ e. saliretine.	PIRIA.
chlorsalicine .	$= C_{14} \left.\begin{matrix} H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}$ chlorsaligenine. verkrijgt men in plaats van chlorsaligenine dit is evenzoo het geval met de dubbel- en	PIRIA.
dubbelchlorsali	$= C_{14} \left.\begin{matrix} H_6 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}$ dubbelchlorsa- ligenine.	PIRIA.
overchlorsalici	$= C_{14} \left.\begin{matrix} H_5 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_4 + C_{12} O_{12} H_{12}$ overchlorsali- genine.	PIRIA.
helicine	$C_{14} H_6 O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}$ salicylwater- stof.	PIRIA.
chlorhelicine .	$= C_{14} \left.\begin{matrix} H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}$ chlorsalicyl- waterstof.	PIRIA.
bromhelicine .	$= C_{14} \left.\begin{matrix} H_5 \\ Br \end{matrix}\right\} O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}$ bromsalicyl- waterstof.	PIRIA.
benzo-helicine.	$C_{14} H_6 O_4 + C_{14} H_6 O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}$ benzoëzuur. salicylwaterstof.	PIRIA.
helicoïdine .	$C_{14} H_6 O_4 + C_{14} H_8 O_4 + 2 C_{12} H_{12} O_{12}$ salicylwaterstof. saligenine.	PIRIA.
populine . .	$C_{14} H_6 O_4 + C_{14} H_8 O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}$ benzoëzuur. saligenine.	PIRIA.
een glucosid populierknop	Onbekend.	
aesculine . .	$2 C_{18} H_6 O_8 + 2 C_{12} H_{12} O_{12}$ aesculetine.	ROCHLEDER.
cyclamine . .	Onbekend.	
convolvuline.	$= C_{26} H_{25} O_7 + 3 C_{12} H_{12} O_{12}$ convolvulinol.	MAYER.

conv	O = $C_{26} H_{25} O_7 + 3 C_{12} H_{12} O_{12}$ convolvulinol.	MAYER.
jalap	HO = $C_{32} H_{31} O_7 + 3 C_{12} H_{12} O_{12}$ jalappinol.	MAYER.
jalap	O = $C_{32} H_{31} O_7 + 3 C_{12} H_{12} O_{12}$ jalappinol.	MAYER.
scam	11 O = $C_{36}H_{36}O_7 + C_8H_8O_4 + 4 C_2O_3 + 2 C_{12}H_{12}O_{12}$ scammonol- zuur. boterzuur. zuring- zuur.	KELLER.
scam	$H_{36} O_7 + C_8 H_8 O_4 + 4 C_2 O_3 + 2 C_{12}H_{12}O_{12}$ mmonol- zuur. boterzuur. zuringzuur.	KELLER.
amyg	HO = $C_{14} H_6 O_2 + HC_2 N + 2 C_{12} H_{12} O_{12}$ benzoylwaterstof. blaauwzuur.	WÖHLER.
arbu	$H_{10} O_7 + C_{12} H_{12} O_{12}$ tuvine.	KAWALIER.
phlor	HO = $C_{30} H_{14} O_{10} + C_{12} H_{12} O_{12}$ phloretine.	STRECKER.
philly	HO = $C_{42} H_{24} O_{12} + C_{12} H_{12} O_{12}$ phillygenine.	BERTAGNINI.
datis	$H_{10} O_{12} + C_{12} H_{12} O_{12}$ iscetine.	STENHOUSE.
ononi	$H_{20} O_{13} + C_{12} H_{12} O_{12} + 2 HO$ onetine.	HLASIWETZ.
onosp	$H_{22} O_{13} + C_{12} H_{12} O_{12}$ onetine.	HLASIWETZ.
pinip	HO = $C_{20} H_{16} O_2 + 2 C_{12} H_{12} O_{12}$ ericinol.	KAWALIER.
thuji	HO = $C_{28} H_{14} O_{16} + C_{12} H_{12} O_{12}$ thujetine.	KAWALIER.
	O = $C_{28} H_{11} O_{13} + C_{12} H_{12} O_{12}$ thujetinezuur.	KAWALIER.
	zoude nog op de volgende wijze kunnen plaats hebben :	
	HO = $C_{28} H_{12} O_{14} + C_{12} H_{12} O_{12}$ thujigenine.	KAWALIER.
bryon	HO = $C_{42} H_{35} O_{14} + C_{42} H_{37} O_{16} + C_{12} H_{12} O_{12}$ bryoretine. hydro-bryotine.	WALZ.
colocy	HO = $C_{44} H_{32} O_{13} + C_{12} H_{12} O_{12}$ colocyntheïne.	WALZ.
croci	HO = $C_{34} H_{23} O_{11} + 2 C_{12} H_{12} O_{12}$ crocetine.	LORENZ MAYER

sa… $H_9\ O_3 + C_{12}\ H_{11}\ O_{11}$ …vazuur. koolhydraat.	ROCHLEDER en SCHWARZ.
$HO = C_{24}\ H_{18}\ O_{10} + 4\ C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ sapogenine. suiker.	BOLLEY.
ca… $C_{12}\ H_9\ O_3 + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ …inovazuur.	ROCHLEDER.
ru… $O = C_{20}\ H_6\ O_6 + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ alizarine.	GERHARDT.
ru… $H_{30}\ O_{30} + C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ …zarine.	ROCHLEDER.
qu… $O = C_{24}\ H_9\ O_{11} + C_{12}\ H_{15}\ O_{15}$ quercetine.	RIGAUD.
ga… $O = 3\ C_{14}\ H_6\ O_{10} + C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ galnotenzuur.	STRECKER.
…galnotenzuur en druivensuiker.	KAWALIER.
chi… chinovarood en suiker.	HLASIWETZ.

Behalve de opgenoemde ligchamen, zouden ook de hars uit de *Convolvulus Turpethum* (1), en eene bittere stof in de *Convallaria majalis* (2) aanwezig, tot de glucosiden behooren. Volgens een onderzoek, door WALZ (3) onlangs bekend gemaakt, zouden ook de *digitasoline* en *digitaletine*, *gratioline*, *gratiosoline* en *gratiosoletine*, en volgens JOHN GELLATLY, *xanthorhamnine* tot deze reeks van ligchamen moeten gebragt worden. DELFFS (4) brengt ook de *smilacine* tot deze groep, hoewel het, zoo verre mij bekend is, nog niet bewezen is, dat zij door de behandeling met zuren, emulsine, alcaliën of barytwater onder de splitsingsproducten suiker levert.

Volgens SCHUNCK (5) levert ook de *indican*, een ligchaam in de *Isatis tinctoria* aanwezig, door de behandeling met zwavelzuur of zoutzuur, zonder tusschenkomst van zuurstof of alcaliën, *indigoblaauw* en een ligchaam, hetwelk alle eigenschappen met suiker gemeen heeft. Daar de suiker echter *niet* in zamenstelling met de koolhydraten overeen komt, vond ik het niet noodig deze stof uitvoerig te behandelen. SCHUNCK stelde de splitsing op de volgende wijze voor:

$$C_{52}H_{33}NO_{36} + 2\,HO = C_{16}H_5NO_2 + 3\,C_{12}H_{10}O_{12}.$$

indican. indigoblaauw.

Uit de aangevoerde beschouwingen omtrent de glucosiden, geloof ik, zoo als ook E. ROBIQUET (6), KNOP (7) en BÉCHAMP (8) van meening zijn, met zekerheid te mogen besluiten, dat er *in* de glucosiden *geen* suiker als zoodanig gevormd voorkomt, omdat er bij de splitsing der meeste glucosiden *water* wordt opgenomen.

Het komt mij voor, dat deze grond voldoende is om mijne meening te verdedigen, want zoo er werkelijk suiker in aanwezig ware, dan zou misschien de tegen-

(1) SPIRGATIS. Neues Repertorium für Pharmacie, VII, 20.
(2) Neues Jahrbuch für Pharmacie, IX, 93.
(3) Neues Jahrbuch für Pharmacie, IX, 302.
(4) WILHELM DELFFS. Die reine Chemie in ihren Grundzügen dargestellt, II. Erlangen 1855.
(5) Journal für practische Chemie, LXVI, 332.
(6) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XXIII, 241.
(7) Chemisch Centralblatt, 3 Junij 1857.
(8) Journal de Pharmacie et de Chimie, (3) XXXI.

woordigheid van water noodzakelijk zijn, doch dan het water niet in verbinding behoeven te treden, als bij velen als bewezen kan worden aangenomen.

Ik houd het zelfs voor waarschijnlijk, dat naau keurige waarnemingen zullen leeren, dat er water bij splitsing van alle glucosiden wordt opgenomen, zoo d dan vele der opgegevene formules eene wijziging zull ondergaan, en het denkbeeld van ROBIQUET vind ik ze aannemelijk, dat de suiker zijn ontstaan te danken hee aan een koolhydraat, welligt in de glucosiden als een gom aanwezig, hetwelk, zoodra het vrij wordt, water opneemt.

Zoo echter de ondervinding leert, dat er werkelijk glucosiden zijn, welke gesplitst kunnen worden, zonder dat er water wordt opgenomen, dan is het nog niet noodig, dat de suiker, welke bij de splitsing gevormd wordt, als zoodanig in het glucosid aanwezig is; dan is het immers mogelijk, dat er onder den invloed van zuren, fermenten enz., eene rangschikking der moleculen plaats heeft, verschillende van de rangschikking der moleculen in het glucosid, welke nieuwe rangschikking dan de suiker vormt. Dat dit mogelijk is, kan men door meer dan één voorbeeld bewijzen; zoo wordt het ureum door eenvoudige verwarming eener oplossing van cyanzuur ammoniumoxyde gevormd, zonder dat het laatste ligchaam iets verliest of iets ontvangt; de moleculen worden dus geheel en al anders gerangschikt door eenvoudige verwarming. Zoo ook gaat amylum door enkele verhitting of door koken met verdund zwavelzuur over in dextrine, zonder dat de zamenstelling van het amylum erandert.

Men zou mij kunnen tegenwerpen, dat het juist het andere splitsingsproduct is (of zoo er meer zijn, de andere splitsingsproducten), hetwelk water bij de splitsing opneemt, zoo dat dan toch de suiker in het glucosid aanwezig zou kunnen zijn, doch ik houd mij geheel van het tegendeel overtuigd.

Als gronden voor mijne bewering kan ik aanvoeren de waarneming van MAYER bij de opgegevene vorming van een glucosid (zie bl. 74), waarin 1 aeq. $C_{12}H_{10}O_{10}$

door 1 aeq. water is gesubstitueerd; de waarneming van KAWALIER, die verschil vond in de hoedanigheid van suiker uit de thujine door *zuren* en van die door *baryt* afgescheiden (zie bl. 119), de suiker door baryt verkregen was krystalliseerbaar, die door zuren verkregen *niet* krystalliseerbaar; zoo nu de suiker werkelijk in het glucosid gevormd voorkomt, zoo moest men op beiderlei wijzen dezelfde suiker verkrijgen, daar zeer verdund zoutzuur de krystalliseerbaarheid niet verhindert. Volgens ZWENGER (zie bl. 43) kan men door enkele verhitting der aesculine aesculetine verkrijgen, dus insgelijks eenigzins een bewijs, dat de aesculetine werkelijk gevormd voorkomt in de aesculine, zoo dat het water, hetwelk wordt opgenomen, alleen gebruikt wordt om de suiker te vormen.

Volgens GERHARDT (1) zou men de splitsing der glucosiden als eene dubbele ontleding kunnen voorstellen:

$$O\left\{\begin{matrix} C_7\,H_7\,O. \\ C_6\,H_{11}\,O_5 \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix} C_7\,H_7\,O \\ H. \end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix} C_6\,H_{11}O_5 \\ H. \end{matrix}\right.$$

salicine. saligenine. druivensuiker.

(1) GERHARDT. Traité de Chimie organique, IV, 699.

